

Versuche
zur analytischen Anwendung
von Austauschharzen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

WERNER STUMM

VON Horgen und Basel

BEGUTACHTET

VON HERRN PROF. DR. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1952

BRUNNER & BODMER

Versuche
zur analytischen Anwendung
von Austauschharzen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER
UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON
WERNER STUMM
VON HORGEN UND BASEL

BEGUTACHTET
VON HERRN PROF. DR. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1952
BRUNNER & BODMER

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. G. Schwarzenbach

im Chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt worden.

Hiermit möchte ich Herrn Professor Dr. G. Schwarzenbach für seine Anteilnahme und seine Hilfe den herzlichsten Dank aussprechen.



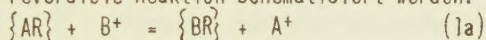
INHALT

A. <u>Einleitung.</u>	5
Uebersicht über die Möglichkeiten zur Formulierung von Austauschgleichgewichten	6
a) Rein empirische Gleichungen	7
b) Gleichungen, die dem MWG entsprechen	9
c) Gleichungen, die auf dem Donnankonzept auf- gebaut sind	11
Adsorptionsaffinität	13
B. <u>Charakterisierung von Kationenaustauschern durch Neutralisa- tionskurven.</u>	15
Titrationskurven	18
C. <u>Gleichgewichtsuntersuchungen.</u>	25
Analytisches Verfahren	33
Ionenaustausch in Gegenwart von Komplexbildnern	37
1) HR/Zn^{+2}	26
2) $\text{NaR}/\text{Ca}^{+2}$	42
3) $\text{NaR}/\text{Mg}^{+2}$	43
4) $\text{NH}_4\text{R}/\text{La}^{+3}$	44
5) CuR/H^{+}	48
6) HR/Na^{+}	47
7) $\text{ZnR}/\text{Cu}^{+2}$	47
8) $\text{HR}/[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$	48
9) Austausch mit anorganischen Komplexsalzen	49
D. <u>Anwendung von Ionenaustauschern zur analytischen Trennung von Kationen.</u>	51
1) Allgemeine Einleitung	51
2) Apparatur	54
3) Durchflussgeschwindigkeit	54
4) Reinigung und Regeneration der Austauschersäule	55
I. Trennung Ca^{+2} - Mg^{+2}	55
II. Trennung Ca^{+2} - Sr^{+2}	57
III. Trennung Co^{+2} - Mn^{+2}	60

IV. Trennung Fe^{+3} - Al^{+3}	62
V. Untersuchungen über die Möglichkeiten einer Trennung Co^{+2} - Ni^{+2}	62
Untersuchungen über die Adsorption $\text{NaR}/\text{Hg}^{+2}$	63
E. <u>Literaturangaben.</u>	65

A. EINLEITUNG

Die Atome bilden bei den Ionenaustauschern ein zwei- oder dreidimensional verknüpfttes Gerüst mit ionischen Bausteinen. Die Partikeln aus denen diese Stoffe bestehen, haben äussere und innere Oberflächen, die elektrisch aufgeladen sind. Es kann sich um amorphe oder kristalline, um anorganische oder organische Verbindungen handeln. Teilchen mit fixierten negativen Gruppen sind Kationenaustauscher, Teilchen mit fixierten positiven Gruppen Anionenaustauscher. Die Gegenionen zu diesen geladenen Gerüsten sind leicht beweglich und können durch eine äquivalente Menge anderer Ionen gleicher Ladung ersetzt werden. Dieser Vorgang wird als Ionenaustausch bezeichnet. Er kann mit dem Umsatz zwischen reziproken Salzpaaren verglichen werden, wobei eine der beteiligten Ionenarten nicht frei beweglich vorliegt, sondern an die unlösliche Partikel fixiert ist. Der Kationenaustausch kann im einfachsten Fall durch folgende reversible Reaktion schematisiert werden:



wobei A^+ das an das Austauschermaterial R ursprünglich gebundene einwertige Kation und B^+ das aus der Lösung einzutauschende Kation darstellt.

Vor 100 Jahren wurde von Way ¹⁾ und Thompson ²⁾ beschrieben, dass beim Durchlaufenlassen von Wasser durch eine mit Ammonsulfat vermischte Bodenschicht im Filtrat nicht Ammonsulfat, sondern Calciumsulfat gefunden wird. Später hat man dann bemerkt, dass zahlreiche anorganische Stoffe wie z.B. Tone und Grünsande (Glaukonit), Zeolithe und Permutite kationenaustauschende Eigenschaften aufweisen, und man verstand, diese Eigenschaften hauptsächlich zur Wasserenthärtung auszunützen ³⁾. Diese anorganischen Kationenaustauscher erweisen sich alle als sehr instabil bei alkalischer und stark saurer Reaktion. Da auch die mechanischen Eigenschaften dieser Austauscher unbefriedigend sind, ging man dazu über, Derivate hochmolekularer organischer Naturstoffe zu gewinnen. So zeigen oxydierte und sulfonierte Kohlen interessante Austauschereigenschaften ⁴⁾. Es wurden auch Derivate von Zellulose ⁵⁾, Lignin und Kautschuk ⁶⁾ studiert. Durch zielbewusste Polykondensationen aus geeigneten niedermolekularen Bausteinen (vor allem Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd) haben dann erstmals Adams und Holmes - 1935 - ⁷⁾ Kunstharze synthetisiert, die eine bedeutend grössere Austauschkapazität als die anorganischen Austauscher aufwiesen, und die sich sowohl gegenüber Säuren und Basen als auch gegen thermische und mechanische Einflüsse weitgehend als stabil erwiesen.

Durch Kondensation von Polyaminen mit Formaldehyd wurden dann auch organische Anionenaustauscher geschaffen. Seit der Entwicklung und systematischen Verbesserung dieser organischen Austauscherharze und durch die Herstellung zahlreicher spezifischer Austauschertypen hat der Ionenaustausch - vor allem in den letzten 6 Jahren - die weiteste Verbreiterung und nicht nur theoretisches Interesse sondern vor allem auch in fast allen Gebieten der Chemie grosse praktische Bedeutung erlangt. Es sei hier summarisch lediglich auf einige Anwendungen hingewiesen: Wasserenthärtung, Wasserbehandlung, Erzeugung von Leitfähigkeitswasser; - Wiedergewinnung von Metallen aus Elektrolytlösungen und Konzentrierung von Elektrolytlösungen; - Trennung von anorganischen Kationen; Qualitative und quantitative anorganische Analyse; - Anwendung als anorganische und organische Katalysatoren; - Trennung von Aminosäuren; Reinigung von organischen Präparaten, wie Polyalkohole, Kohlenwasserstoffe u.a.m.; - Herstellung und Reinigung von Solen u.s.w.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand vornehmlich darin, Untersuchungen über den Charakter der Austauscheigenschaften anzustellen. Die Gleichgewichte der Austauschreaktionen wurden untersucht und es wurde geprüft, inwiefern sich solche Kationenaustauscherharze für einfach auszuführende quantitative analytische Trennoperationen verwenden lassen.

Im Hinblick darauf, dass in neuerer Zeit zahlreiche ausführliche Uebersichten über die Eigenschaften und Anwendungen von Ionenaustauschern publiziert worden sind, rechtfertigt es sich, sich in dieser Einleitung lediglich auf einen summarischen Ueberblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Formulierung von Austauschgleichgewichten zu beschränken.

Uebersicht über die Möglichkeiten zur Formulierung von Kationenaustauschgleichgewichten.

Bringt man einen Kationenaustauscher in Berührung mit einer Elektrolytlösung, so stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Das System besteht im Gleichgewicht aus zwei Phasen, einer wässerigen Phase und einer Adsorptionsphase (Harzphase), welche ihrerseits als eine hochkonzentrierte Elektrolytlösung angesprochen werden kann.

Der Gleichgewichtszustand soll durch Gleichungen definiert werden, welche die Verteilung der Ionenarten zwischen den beiden Phasen charakterisieren. Voraussetzung für die quantitative Behandlung des Kationenaustausches ist die experimentell gut begründete Tatsache, dass der Austausch den stöchiometrischen Gesetzen folgt, das heisst, dass für jedes Grammäquivalent Kationen, die adsorbiert werden, ein Grammäquivalent Kationen vom Austauscher an die wässrige

Phase abgegeben wird. Die Formulierungen, die die Gleichgewichte der Austauschreaktionen beschreiben, lassen sich einteilen in:

- a) rein empirische Gleichungen,
- b) Gleichungen, die dem Massenwirkungsgesetz entsprechen,
- c) Gleichungen, die auf dem Konzept des "Donnangleichgewichtes" aufgebaut sind.

Ausserdem sind noch Gleichgewichtsformulierungen, die aus statistisch thermodynamischen Erwägungen, oder auf Grund von kinetischen Ueberlegungen abgeleitet worden sind, in der Literatur beschrieben. Diese Gleichungen werden hier nicht besprochen.

Im Folgenden werden die Abkürzungen verwendet:

a, thermodynamische Aktivität

c, molare Konzentration

C, Aequivalentkonzentration

K, Gleichgewichtskonstante

x, Molenbruch

X, Aequivalentenbruch (in der Harzphase identisch mit dem Beladungsgrad =

$$= \frac{\text{Aequ. ads. Ionen } A^+}{\text{Aequ. ads. Ionen } A^+ + \text{Aequ. ads. Ionen } B^+}$$

n, Anzahl Mole

S, Kapazität = Gesamtzahl der Aequivalente der Gegenionen des angewandten Harzes.

Die Indizierung nimmt Bezug auf das entsprechende Ion, in der entsprechenden Phase:

c_{A^+R} , Konzentration des Ions A^+ in der Harzphase

a_{A^+L} , Aktivität des Ions A^+ in der Lösung

f, Aktivitätskoeffizient.

a) Rein empirische Gleichungen.

Man kann die Austauschreaktion (1a) als Adsorption auffassen und in Analogie zur empirischen Freundlich'schen Adsorptionsisotherme folgende Gleichung verwenden:

$$\left| \frac{n_{A^+}}{n_{B^+}} \right|_R = k \frac{(c_{A^+L})^{p_1}}{(c_{B^+L})^{p_2}} \quad (2)$$

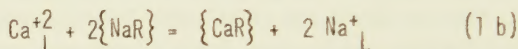
(p_1 und p_2 sind Konstanten, die kleiner als 1 sind) Rothmund und Kornfeld¹⁵⁾ haben diese Gleichung vereinfacht zu

$$\left| \frac{n_{A^+}}{n_{B^+}} \right|_R = k \left(\frac{c_{A^+}_L}{c_{B^+}_L} \right)^p \quad (3)$$

(p = Konstante)

und damit gute Erfahrungen gemacht.

Für den Austausch mit Ionen von verschiedener Wertigkeit, also z.B. für die Reaktion



hat sich gezeigt, dass bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten werden kann, wenn man die Konzentrationen c bzw. Molzahlen n in diejenige Potenz erhebt, die der Teilnahme an der Austauschreaktion entspricht:

$$\frac{n_{\text{Ca}^{+2}_R}}{(n_{\text{Na}^+}_R)^2} = k \left[\frac{c_{\text{Ca}^{+2}_L}}{(c_{\text{Na}^+}_L)^2} \right]^p \quad (4)$$

Die experimentellen Ergebnisse erfüllen diese Gleichungen (3,4), wenn bei einer graphischen Auftragung von $\log(n_{A^+R}/n_{B^+R})$ gegen $\log(c_{A^+}_L/c_{B^+}_L)$ eine Gerade entsteht. Vageler¹⁶⁾ hat für den Austausch zwischen den einfachgeladenen Kationen A⁺ und B⁺ für die Adsorption des Ions A⁺ aus der Lösung entsprechend der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme folgende Beziehung vorgeschlagen:

$$\frac{n_{A^+}_R}{m} = \frac{k b_1 c_{A^+}_L}{1 + b_1 c_{A^+}_L + b_2 c_{B^+}_L} \quad (5)$$

wobei $\frac{n_{A^+}_R}{m}$ die Anzahl adsorbierte Mole A⁺ per g Austauscher, k, b₁ und b₂ Konstanten sind. Wie Boyd Schubert und Adamson¹⁷⁾ gezeigt haben, lässt sich Gleichung (5) durch Vernachlässigungen kleiner Glieder in eine Massenwirkungsbeziehung umwandeln.

$$\left| \frac{n_{A^+}}{n_{B^+}} \right|_R \left| \frac{c_{B^+}}{c_{A^+}} \right|_L = K \quad (6)$$

Für den Ca⁺²-Na⁺ Austausch kann geschrieben werden:

$$\frac{n_{\text{Ca}^{+2}_R}}{(n_{\text{Na}^+}_R)^2} \frac{(c_{\text{Na}^+}_R)^2}{c_{\text{Ca}^{+2}_L}} = K \quad (6b)$$

Die empirischen Formulierungen (2 - 6) haben vor allem in der quantitativen

Beschreibung von Ionenaustauschreaktionen mit anorganischen Austauschern, denen meistens nicht eine einheitlich genau definierte physikalische und chemische Struktur zuzuschreiben ist, Bedeutung erlangt.

b) Gleichungen, die dem MWG entsprechen.

Walton ¹⁸⁾ hat anhand eines grossen experimentellen Materials gezeigt, dass bei anorganischen Austauschern die exponentielle Konstante p in der Rothmund-Kornfeld'schen Beziehung (3) viel kleiner als 1 ist, während bei organischen Austauschern, bei denen alle Ionen viel eher gleichartig gebunden sind, diese Konstante dem Werte 1 nahekommt, womit diese Gleichung mit $p = 1$ den Charakter einer Massenwirkungsformulierung (6) erhält.

Für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion (1 a) ergibt sich:

$$\left| \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \right|_R \left| \frac{a_{B^+}}{a_{A^+}} \right|_L = K \quad (7)$$

Für den Austausch mit verschiedenwertigen Ionen sei der besseren Veranschaulichung wegen die konkrete Reaktion (1b) $\text{Ca}^{+2}_L + 2\{\text{NaR}\} = \{\text{CaR}\} + 2\text{Na}^+_L$ ins Auge gefasst, wobei man den Massenwirkungsansatz folgendermassen zu schreiben hat

$$\left| \frac{a_{\text{Ca}^{+2}}}{(a_{\text{Na}^+})^2} \right|_R \left| \frac{(a_{\text{Na}^+})^2}{a_{\text{Ca}^{+2}}} \right|_L = K \quad (8)$$

Kerr ¹⁹⁾ hat diese Gleichung zum ersten Male angewandt. Sie zeigt, dass die Verteilung von zwei verschiedenwertigen Ionen sehr stark von der Verdünnung der Lösung abhängt. Je verdünnter die Lösung ist, desto grösser ist der Anteil des höherwertigen Ions im Austauscher.

Im einfachsten Falle werden die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt. In den anderen Fällen werden die Konzentrationen der Ionen in der Lösung mit Aktivitätskoeffizienten multipliziert, die entweder experimentell bestimmt, oder nach der Debey-Hückel-Theorie abgeschätzt werden. Schwieriger gestaltet sich die Einführung von Aktivitäten anstelle der Konzentrationen für die Ionen im Austauscher. Vanselow ²⁰⁾ und Boyd u.a. ¹⁷⁾ haben, von der Annahme ausgehend, dass die Ionen in der Harzphase in einer idealen Lösung vorliegen, die Aktivitäten in der Austauscherphase den Molbruchteilen der beiden Ionenarten gleichgesetzt, während Kressmann und Kitchener ²⁴⁾ diese Aktivitäten den Äquivalentenbruchteilen, d.h. den Beladungsgraden gleichsetzten. Während es für den Austausch zwischen gleichwertigen Ionen irrelevant ist, welche Definition gewählt wird, ergeben sich für ein System mit verschiedenwertigen

Ionen Unterschiede.

Gleichgeladen:

$$\left| \frac{x_{A^+}}{x_{B^+}} \right|_R \left| \frac{a_{B^+}}{a_{A^+}} \right|_L = K \quad (9a)$$

Ungleichgeladen:

Molenbrüche:

$$\left| \frac{x_{Ca^{+2}}}{(x_{Na^+})^2} \right|_R \left| \frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Ca^{+2}}} \right|_L = K = \frac{(n_{Ca^{+2}R} + n_{Na^+R}) n_{Ca^{+2}R}}{(n_{Na^+R})^2} \left| \frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Ca^{+2}}} \right|_L \quad (9b)$$

Aequivalentenbrüche:

$$\left| \frac{x_{Ca^{+2}}}{(x_{Na^+})^2} \right|_R \left| \frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Ca^{+2}}} \right|_L = K \quad (10)$$

In Uebereinstimmung mit Gleichung (9a) liefern die meisten Gleichgewichtsergebnisse in einem Koordinatensystem von $\log(a_{A^+}/a_{B^+})_L$ gegen $\log(x_{A^+}/x_{B^+})_R$ eine Gerade. Ist dies nicht der Fall, so kann dies auf ein nicht-ideales Verhalten der als konzentrierte Elektrolytlösung aufgefasste Harzphase gedeutet werden. Dann kann man auch wie üblich Aktivitätskoeffizienten für die Ionen in der Austauschphase einführen. Solche Aktivitätskoeffizienten sind mit Hilfe einer halbempirischen Methode von Kielland ²¹⁾ abgeschätzt worden. Die Harzphase wird dabei als ein Gemisch der beiden Verbindungen $\{AR\}$ und $\{BR\}$ aufgefasst und die Gleichungen von Duhem und Margules angewandt. Diese lauten in ihrer integrierten Form: $\log f_{AR} = (x_{BR})^2$ $\log f_{BR} = (x_{AR})^2$, wobei k eine Konstante ist, die die Werte -1 bis $+1$ annehmen kann. Aus der logarithmischen Form von Gleichung (7) ergibt sich dann:

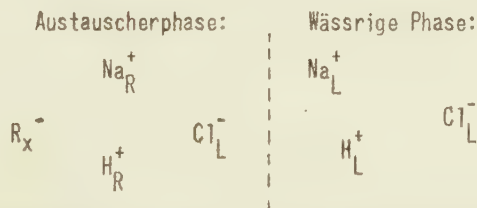
$$\log K = \log K' + k[(x_{BR})^2 - (x_{AR})^2] \quad (11)$$

Der experimentell bestimmbare Wert von $\log K'$ ist also eine lineare Funktion des Ausdrucks $[(x_{BR})^2 - (x_{AR})^2]$ mit der Neigung k . Derart können k und damit auch die Aktivitätskoeffizienten f_{AR} und f_{BR} erhalten werden. Diese Ableitung beruht also auf der Annahme, dass sich die Harzphase wie ein binäres Gemisch mit den Bestandteilen $\{AR\}$ und $\{BR\}$ verhält. Marshall und Gupta erhielten z.B. für ihre experimentellen Ergebnisse des Austauschsystems $Ag^+ - H^+$ keine Konstanz des Massenwirkungsproduktes, und Kielland konnte zeigen, dass eine Bearbeitung der Resultate nach seiner Methode eine recht gute Massen-

wirkungskonstante ergab. Zahlreiche Autoren hingegen vertreten die Auffassung, dass die der Kielland'schen Methode zugrundeliegende Annahme, dass die Harzphase ein binäres Gemisch der Verbindungen $\{AR\}$ und $\{BR\}$ sei, nicht zutreffend sein könne. So hat Moeller ³⁸⁾ zum Beispiel angenommen, die Harzphase sei ein vollständig dissoziierter Elektrolyt. Auf Grund seiner Untersuchungen ist das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der Kationen in der Austauschphase konstant. Andererseits glauben Davis ⁴⁰⁾ und Juda u. Caronn ⁴¹⁾, dass die Ionen in der Harzphase unvollständig dissoziiert sind, und dass dementsprechend in der Austauschphase ein ionisches Dissoziationsgleichgewicht herrschen müsse.

c) Gleichungen, die auf dem Konzept des Donnangleichgewichtes aufgebaut sind.

Bei Kolloiden und insbesondere bei Proteinen können gewöhnliche Anionen ungehindert, die Kolloidkationen hingegen nicht durch eine semipermeable Membran hindurchdiffundieren. Das entstehende Gleichgewicht kann durch die thermodynamisch ableitbare Donnan'sche Theorie charakterisiert werden. Samuelson ²³⁾, Baumann und Eichhorn ²²⁾ und andere haben gezeigt, dass man die Austauschadsorption an Ionenaustauschern als ein analoges Donnansystem behandeln und auffassen kann, indem bei Kationenaustauschern die Anionen durch die Harzstruktur fixiert sind, während die Kationen willkürlich diffundieren können:



Die Theorie von Donnan sagt aus, dass im Gleichgewichtszustand die Aktivität des diffundierbaren Elektrolyten in beiden Phasen die gleiche ist, dass also zum Beispiel für den Austausch von H-Harzen mit NaCl gilt:

$$(a_{NaCl})_R = (a_{NaCl})_L; \quad (a_{Na_R^+}) (a_{Cl_R^-}) = (a_{Na_L^+}) (a_{Cl_L^-}) \quad (12)$$

und

$$(a_{HCl})_R = (a_{HCl})_L; \quad (a_{H_R^+}) (a_{Cl_R^-}) = (a_{H_L^+}) (a_{Cl_L^-}) \quad (13)$$

und durch Division von (12) durch (13):

$$\frac{a_{Na_R^+}}{a_{H_R^+}} = \frac{a_{Na_L^+}}{a_{H_L^+}} \quad (14)$$

Beim Austausch mit einer verdünnten Elektrolytlösung kann, wenn die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Lösung = 1 gesetzt werden, geschrieben werden:

$$\frac{c_{NaR}^+}{c_{HR}^+} \cdot \frac{f_{NaR}^+}{f_{HR}^+} = \frac{c_{NaL}^+}{c_{HL}^+} ; K_{Na^+ - H^+} = \frac{f_{HR}^+}{f_{NaR}^+} \quad (15)$$

In dieser Gleichgewichtsformulierung erweist sich, da nach dem Donnan-Konzept (14) der dem Massenwirkungsansatz analoge Ausdruck gleich eins sein muss, die Gleichgewichtskonstante als identisch mit dem Quotienten der Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Harzphase. Die Ursache der Austauschreaktion erscheint auf Grund dieser Gleichungen in der Verschiedenheit der Aktivitätskoeffizienten der Ionen im Austauscher zu liegen. Die so definierten Gleichgewichtskonstanten sind für eine Anzahl einwertige Kationen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen bestimmt worden²²⁾. Im Austausch mit H-Harzen zeigen vor allem Reaktionen mit Ionen, die im allgemeinen kleine Aktivitätskoeffizienten aufweisen, wie z.B. Ag^+ und Tl^+ , besonders hohe K Werte, wie dies Gleichung (15) veranschaulicht. Für den Ca^{+2} - Na^+ Austausch schreiben Baumann und Eichhorn in Ableitung vom Donnangleichgewicht:

$$\frac{c_{CaR}^{+2}}{(c_{NaR}^+)^2} = \frac{(f_{NaR}^+)^2}{f_{CaR}^{+2}} ; K_{Ca^{+2} - Na^+} = \frac{(f_{NaR}^+)^2}{f_{CaR}^{+2}} \quad (16)$$

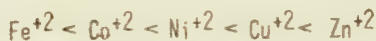
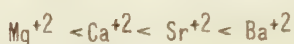
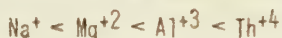
Zahlreiche Autoren haben an Hand eines grossen experimentellen Untersuchungsmaterials nachzuweisen versucht, dass das Massenwirkungsgesetz (und die dem Massenwirkungsansatz durchaus entsprechenden Donnanformulierungen) auf Kationenaustauschgleichgewichte anwendbar sei, ohne die Frage aufzuwerfen, inwiefern es thermodynamisch zulässig ist, für eine heterogene Reaktion dieser Art das MWG zu postulieren. Man muss annehmen, dass auch in einem relativ homogenen und monofunktionellen Austauscher den individuellen Haftstellen nicht vollumfänglich identische Eigenschaften zukommen, d.h. dass auch die gleiche Ionenart mit verschiedenen Bindungsenergien am Austauscher haften kann. Die Nichtkonstanz des Massenwirkungsproduktes lässt sich auch erklären durch die Quellungseigenschaften der Austauscher. Das Austauschmaterial quillt in Lösungen verschiedener Elektrolyte oder in der Lösung des gleichen Elektrolyts bei verschiedenen Konzentrationen verschieden stark auf. Es ist auf jeden Fall anzunehmen, dass dieser bei jedem Austauschvorgang in mehr oder weniger starkem Masse auftretende Sekundärvorgang seine Auswirkungen auf das Austausch-

gleichgewicht hat. Gregor 13) hat in einer theoretischen Arbeit darauf hingewiesen, dass man zur freien Energie des Ionenaustauschvorganges den Betrag $p(\bar{V}_B - \bar{V}_A)$ hinzurechnen muss, wobei p der Quellsdruck des Harzes, $\bar{V}_A^+$ und $\bar{V}_B^+$ die relativen Anteile an Molvolumen der Ionen A^+ und B^+ im Austauscher bedeuten. Die Anwendbarkeit des einfachen Massenwirkungsansatzes auf Ionenaustauschvorgänge folgt nicht eindeutig aus thermodynamischen Ueberlegungen sondern nur aus der Empirie.

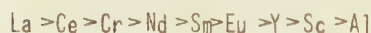
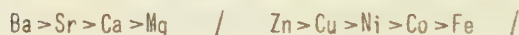
Fast alle in der Literatur verzeichneten experimentellen Befunde, - es sei vor allem auf die sorgfältigen Untersuchungen von Samuelson 23) Boyd u.a. 17) Kressmann und Kitchener 24), Duncan und Lister 25), Marinsky 9) und Högfeldt, Ekedahl und Sillén 26) hingewiesen - zeigen, dass eigentlich nur innerhalb relativ kleiner Beladungsbereiche das MWG bzw. das Donnan-Gleichgewicht als erfüllt angesehen werden kann. Es ist verwunderlich, dass in der Beschreibung der Resultate von Gleichgewichten von Austauschreaktionen mit verschiedenwertigen Ionen drei verschiedene Ansätze zur Ermittlung der Aktivitäten der Ionen in der Harzphase (Gleichungen 9b, 10 und 16) je von verschiedenen Autoren als erfolgreich empfohlen werden. Die drei Ansätze werden für den Austausch mit gleichwertigen Ionen identisch. Es waren vor allem Samuelson und Högfeldt, Ekedahl und Sillén, und Duncan u. Lister, die anhand von Austauschuntersuchungen von 1-1-wertigen Kationen eindeutig nachwiesen, dass, besonders wenn man die Untersuchungen über weite Konzentrationsbereiche erstreckt, die empirische Gleichgewichts-"konstante" eine Variable ist. Man kann daraus schliessen, dass selbst die Annahmen, die zur Abschätzung der Aktivitäten der einwertigen Ionen in der Harzphase dienen, kein zuverlässiges Fundament sind, und man muss erwarten, dass diese Annahmen sich für einen Austausch mit verschiedenwertigen Ionen als noch weniger zweckmässig erweisen um die Tatsachen darzustellen, da Systeme mit mehrwertigen Ionen sicher weiter vom idealen Verhalten entfernt sind, als Systeme mit einwertigen Ionen. Duncan u.a. und Marinsky haben eingehende Untersuchungen mit Systemen verschiedenwertiger Ionen über die Variabilität der Massenwirkungsausdrücke ausgeführt. Sie haben gezeigt, dass diese Grösse in jedem Fall vom Beladungsgrad abhängig ist. Auf Grund von Austauschversuchen von H-Dowex mit Ba^{+2} einerseits und mit Ce^{+3} andererseits haben Coryell und Marinsky 9) aus einer charakteristischen Veränderlichkeit der sogenannten "Gleichgewichtskonstanten" in Abhängigkeit vom Beladungsgrad auf die besondere Stabilität der Harzverbindungen mit der Zusammensetzung $\{(Ca^{+2} \cdot 5 H^+)R\}$ und $\{(Ce^{+3} \cdot n H^+)R\}$ geschlossen.

Hingegen kann man diesen "MWG-konstanten" nicht eine praktische Bedeutung absprechen, sind sie doch in der Lage, die Verteilung zwischen Lösung und Austauscher innerhalb bestimmter Bereiche der Konzentration und des Beladungs-

grades annähernd richtig quantitativ zu beschreiben, ferner gestatten sie die Haftfestigkeit der verschiedenen Ionen am Austauscher miteinander zu vergleichen. Schon Wiegner ²⁷⁾ hat gezeigt, dass ähnlich wie bei den kolloidchemischen Erscheinungen die Ionenreihe von Schulze, Hardy und Hofmeister Gültigkeit habe. Je höher ein Ion geladen ist, und je geringer es hydratisiert ist, desto stärker wird es eingetauscht, desto grösser ist seine Haftfestigkeit:



Allgemein gilt, dass innerhalb einer Serie gleichgeladener Ionen mit analoger elektronischer Konfiguration, der Grösse des Ions primäre Bedeutung zukommt ²⁸⁾. Je kleiner die Hydratationsenergie, desto grösser ist die Adsorbierbarkeit. Boyd u.a. ¹⁷⁾ haben nachgewiesen, dass als empirisches Mass für die Adsorptionsaffinität der Ionen der reziproke Wert des a^0 -Parameters aus der Debye-Hückel-Beziehung $\ln f = -A\sqrt{\mu} / 1 + B a^0 \sqrt{\mu}$ gelten kann, indem a^0 als relativer Index für das Mass der Hydratation gewählt wird. Daraus ergäbe sich die Möglichkeit, aus den Grössen der Aktivitätskoeffizienten die relative Haftfestigkeit vorauszusagen, (eine analoge Feststellung, wie aus Gl. (15) folgt). Man ist dabei zu denselben Haftfestigkeitsreihen gelangt, nämlich:



Die experimentellen Messungen zeigen keine grossen Abweichungen von obigen Adsorptionsaffinitätsreihen. So haben z.B. Kressman und Kitchener beim Austausch von zweiwertigen Ionen mit einem Ammoniumharz vom Phenolsulfonsäuretypus folgende Haftfestigkeitsreihe erhalten:

K =	$\frac{(c_{\text{NH}_4})^2}{c_{\text{M}^{+2}}}$	R	Metallion	K	Metallion	K
	$\frac{(c_{\text{NH}_4})^2}{c_{\text{M}^{+2}}}$					
			Hg ⁺² (Anion Cl ⁻)	0,038	Cu ⁺²	1,23
			Cd ⁺² (Anion Cl ⁻)	0,38	Ni ⁺²	1,23
			Mg ⁺²	0,67	Co ⁺²	1,32
			Mn ⁺²	1,0	Ca ⁺²	2,16
			UO ₂ ⁺²	1,0	Sr ⁺²	3,0
			Zn ⁺²	1,14	Pb ⁺²	4,65
					Ba ⁺²	5,64

Bär und Tendeloo ²⁹⁾ haben darauf hingewiesen, dass die Polarisierbarkeit der Ionen mitbestimmenden Einfluss auf die Adsorbierbarkeit haben.

Da die Tendenz der Kationen zur Komplexbildung weitgehend vom Radius des

nichthydratisierten Ions, die Adsorptionsaffinität hingegen vom Radius des hydratisierten Kations abhängig ist, ergibt sich eine inverse Beziehung zwischen der Haftfestigkeit der Ionen am Austauscher und der Komplexbildungstendenz, ein Umstand, der dem Prinzip der Trennung von Kationen, vor allem der seltenen Erden mit Hilfe von Kationenaustauschern durch selektive Eluierung mit Komplexbildnern zu gute kommt ³⁰⁻³²).

Organische Kationen zeichnen sich durch eine besonders grosse Haftfestigkeit aus ²⁴). Betrachtet man nun verschiedene Austauscherharze, so können in den relativen Adsorptionsaffinitäten und auch in den Affinitätsreihen zum Teil bedeutende Unterschiede auftreten. Samuelson hat nachgewiesen, dass je stärker ein Austauscher quellbar und je weniger vernetzt er ist, umso geringer die Unterschiede in der Haftfestigkeit zwischen Ionen gleicher Wertigkeit sind. Stark vernetzte Strukturen verhalten sich also selektiver.

B. CHARAKTERISIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN DURCH NEUTRALISATIONSKURVEN.

Kationenaustauscherharze, die mit H^+ aufgeladen sind, sind hochmolekulare Polysäuren, welche in wässrigen Lösungen unlöslich sind. Die sauren Substituenten in der Harzstruktur sind meistens $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$ Gruppen. Der Typus dieser ionischen Gruppe, die das Harz enthält, ist weitgehend bestimmend für die Austauscheigenschaften des Harzes, und es zeigt sich, dass die Fähigkeit dieser sauren Gruppen in der Harzphase zur Dissoziation ähnlich ist wie in einer einfachen organischen Verbindung. So reagieren Austauscher mit Sulfonsäuregruppen stark sauer im Gegensatz zu solchen mit Carboxyl- oder phenolischen OH -Gruppen. In einem stark sauren Harz, z.B. vom SO_3H -Typ sind die Protonen vollständig von der $-SO_3H$ -Gruppe abgelöst und können offenbar als Wasserstoffionen H_3O^+ frei in der Partikel herumwandern.

Potentiometrische Titration von H-Austauschern in Gegenwart von Neutralsalzlösungen mit Lauge.

Zur Charakterisierung der Struktur der beiden zur Anwendung gelangenden Kationenaustauscher wurden potentiometrische Titrationskurven der Säureform des Austauschers in Gegenwart von verschiedenen konzentrierten Neutralsalzlösungen mit Lauge aufgenommen. Eine solche Titrationskurve gibt Aufschluss über die im Harz vorhandenen und für den Ionenaustausch wirksamen Gruppen, und sie gestattet Aussagen zu machen über die Kapazität des Austauschers

(das ist die Anzahl Äquivalente der austauschbaren Kationen pro g Austauscher), und über die Abhängigkeit der Kapazität vom p_H , und schliesslich bekommt man auch Anhaltspunkte über die Geschwindigkeit, mit der sich bei jedem Titrationspunkte, d.h. bei jedem p_H das Gleichgewicht einstellt, ferner kann man durch eine nachfolgende Rücktitration mit Säure ermesen, ob ein wirklicher Gleichgewichtszustand von beiden Seiten erreichbar ist.

Experimentelles:

Zur Anwendung gelangte Amberlit IR 100 und Dowex 50.

Vorbereitung und Reinigung des Harzes: Amberlite IR 100 wird handelsmässig als H-Harz und Dowex 50 als Na-Harz geliefert. Beide enthalten noch Verunreinigungen, hauptsächlich Eisen und Calcium. Ca. 100 g Harz wurden vorerst in einer breiten unten mit einer Glasfilterplatte versehenen Glassäule mit 3 l ca. 5n. HCl, welche (zur Vermeidung von Rinnenbildung) im Austauscherbett von unten nach oben flossen, behandelt. Anschliessend wurde mit zwei Mal destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das p_H des auslaufenden Wassers auf 5,5 gestiegen war. Die Veraschung des so gereinigten und in die Säureform übergeführten Austauschers ergab aber immer noch einen Rückstand, der hauptsächlich nebst Spuren von Eisen aus Calciumsulfat bestand. Um diesen Metallgehalt auch noch zu eliminieren, wurde der Austauscher vorgängig der Säurebehandlung mit Komplexon III in alkalischer Lösung (ca. 1n. Natriumacetat oder 0,5n. NaOH) 3 - 5 Std. geschüttelt. (Es empfiehlt sich, nicht allzu konzentrierte Lösungen zu verwenden, da die Harzteilehen, vor allem beim Dowex 50, durch konzentrierte Elektrolyte zersprengt werden.) Das so vorbereitete und dann wieder mit HCl in die Säureform übergeführte Austauscherharz ergab nach Verglühung keinen Aschenrückstand mehr.

Um ein möglichst feuchtigkeitskonstantes Produkt zu erhalten, wurden verschiedene Trocknungsmethoden ausprobiert. Am Günstigsten erwies sich die Trocknung auf einem Tonteller bei Zimmertemperatur an der Luft. Der Austauscher zeigt schon nach 2-3 Tagen ziemlich gute Gewichtskonstanz und behält im Wasser seine ursprüngliche gute Quellungeigenschaft. Auch der p_H -Wert des Wassers einer Aufschlammung ist gleich geblieben. Das so behandelte und luftgetrocknete Material ergab für Amberlite IR 100 einen Wassergehalt von ca. 13%, für Dowex 50 einen solchen von ca. 28% (Wassergehaltsbestimmung mit P_2O_5 bei 40° im Vacuum). Um aber doch den kleinen Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt des jeweils verwendeten Austauschers Rechnung zu tragen, wurde als reproduzierbare Basis entweder das Gewicht des vollständig wasserfreien Harzes, das auf Grund einer Feuchtigkeitsbestimmung einer Probe des zur jeweiligen Versuchsreihe verwendeten Materials ermittelt worden ist, angenommen, oder dann wurde die Beziehung durch eine separate Kapazitätsbestimmung

ermittelt.

Die Analyse des wasserfreien H-Austauschers ergab:

Dowex 50:

Amberlite IR 100:

Wasserstoff: 5,79

Schwefel: 5,50

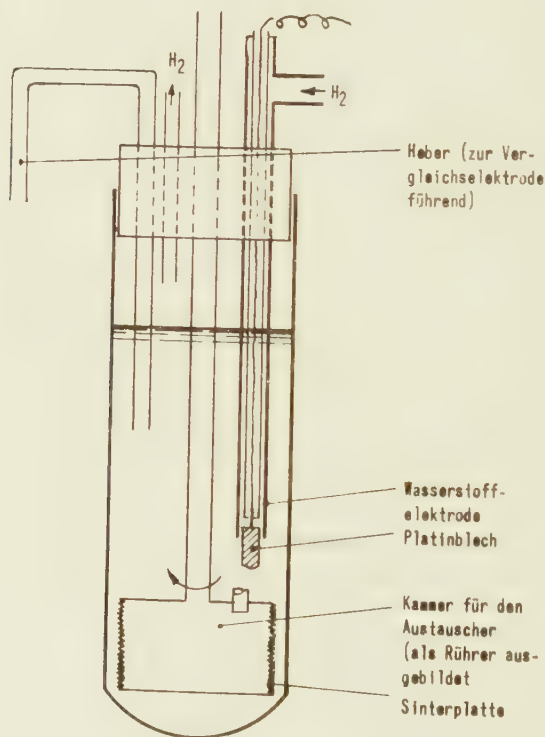
Kohlenstoff: 48,97

Schwefel: 15,59

Zum Vergleich sei erwähnt, dass ein Gerüst bei dem Benzolkern durch Methylengruppen zusammengehalten sind, wobei jeder Benzolkern eine Sulfogruppe trägt, so dass die Zusammensetzung $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}]_n$ vorläge, einen S-Gehalt von etwa 18 % aufweisen würde.

Apparatur: Die Titrationsen wurden ausgeführt mit einer Wasserstoffelektrode als Indikatorelektrode und einer Silber-Silberchloridelektrode als Vergleichselektrode. Vorerst wurde so vorgegangen, dass ca. 300 - 500 mg H-Austauscher zu 100 ccm einer sehr verdünnten Elektrolytlösung (z.B. 0,01 m NaCl) zugegeben und unter starker Rührung so lange stehen gelassen wurde bis sich ein konstantes Potential eingestellt hatte. Nun wurde die Titration mit NaOH begonnen. Bei jeder Zugabe wurde die Lösung alkalisch. Dann begann das p_H infolge des Austausches wieder zu sinken. Abgelesen wurde das Potential erst, nachdem sich dieses innerhalb einer halben Stunde nicht mehr als um ein Millivolt änderte. Es stellten sich aber bei dieser Arbeitsweise Schwierigkeiten in den Weg, indem die Platinelektrode durch die dauernde und anhaltende Bombardierung mit Harzteilen sehr schnell den Platinschwammüberzug verlor und dann keine genauen Potentialwerte mehr anzeigen konnte. Es zeigte sich auch, dass das Potential durch an der Elektrode vorbeiströmende Harzteilechen immer sehr starken Schwankungen unterworfen war, so dass dadurch eine genaue Ablesung verunmöglicht wurde. Es sah so aus, als ob die Harzteilechen mit einer Wolke von Wasserstoffionen umgeben wären, so dass die Elektrode bei ihrem Aufprall jeweils einen "Säurestoss" erhielt. Eine analoge Erscheinung beobachtet man auch an der Glaselektrode. Nun wurde die Elektrode in eine spezielle Kammer eingebaut, deren Inhalt durch eine Glassinterplatte mit der Suspension des Harzes in Verbindung stand. Die Potentialschwankungen waren nun ausgeschaltet. Trotzdem erhielt ich aber, vor allem im neutralen p_H -Gebiet keine konstanten Potentiale. Beim längeren Stehen wurden die Potentialwerte immer negativer. Als Ursache für diese Schwierigkeiten erkannten wir schliesslich die Tatsache, dass es sich bei der kleinen Flüssigkeitsmenge, die sich in der Elektrodenkammer befindet, um eine vollständig ungepufferte Lösung handelt, die schon durch kleinste Verunreinigungen des durchfliessenden Wasserstoffes, durch Alkaliabgabe aus dem Glas, durch adsorbierte Verunreinigungen am Platinschwarz etc. einer Veränderung ihres p_H unterworfen ist. (Schon 10^{-10} g-ion Base als Verunreinigung bewirken im neutralen

Gebiet eine p_H -Veränderung von 0,02 Einheiten.) Es wurde versucht, diese Verunreinigungen auszuschalten, 1. durch eine bessere Reinigung des Wasserstoffs, (der aus einer Stahlbombe kommende Wasserstoff durchströmt eine Waschflasche mit $KMnO_4$ -Lösung, eine Waschflasche mit Kalilauge, ein Quarzrohr mit rotglühenden Kupferspähen, zwei Waschflaschen mit Phosphorsäure und eine Waschflasche mit Wasser), 2. durch eine spezielle Platinierung der Platinelektrode (nach Angabe von Kolthoff ⁴²). Obwohl diese Vorkehrungen zu einer wesentlichen Verbesserung führen, reichten sie aber für gute Gleichgewichtsmessungen nicht aus. Das Problem konnte dann schliesslich so gelöst werden, dass nicht die Elektrode, sondern das Harz in einer Spezialkammer untergebracht wurde. Diese wurde als Rührer ausgebildet, was eine schnelle Durchmischung der Kammerflüssigkeit mit der umstehenden Elektrolytlösung erlaubte (S. Figur 1)



FIGUR 1

Dadurch wurde eine bessere Pufferung erzielt. Alle Messungen wurden bei 20° durchgeführt. Dieses Titrationsverfahren war sehr zeitraubend, da bei einzelnen Punkten, vor allem beim Austausch mit Amberlite, über 24 Stunden gewartet werden musste, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Deshalb wurde auch dazu übergegangen, einzelne Kurven so aufzunehmen, dass die einzelnen Punkte separat und unabhängig von einander gemessen wurden, indem in mehreren 100 ccm - Fläschchen die gleiche Menge H-Austauscher und 100 ccm der Elektrolytlösung und die entsprechende Menge Lauge eingefüllt wurden. Diese Flaschen wurden bei Zimmertemperatur 48 Std. geschüttelt. Dann wurde der p_H jeder Lösung separat mit einem Beckmann p_H -Meter gemessen, nachdem vom Harz abdekantiert worden war. Die verwendete Glaselektrode wurde mit Pufferlösungen der entsprechenden ionalen Stärke geeicht. Diese Methode bietet auch den Vorteil, dass man es sicher bei jedem Punkt mit einem Gleichgewichtszustand zu tun hat. Die Messungen mit der Glaselektrode sind andererseits im oberen p_H -Bereich weniger exakt. Im Wesentlichen aber zeigen zwei Titrationskurven, die beide unter gleichen Bedingungen, das eine Mal an der Pt (H_2)-Elektrode, das andere Mal an der Glaselektrode gemessen wurden, Übereinstimmung.

Titrationen.

1. Titration von H-Amberlite in 0,05 n NaCl

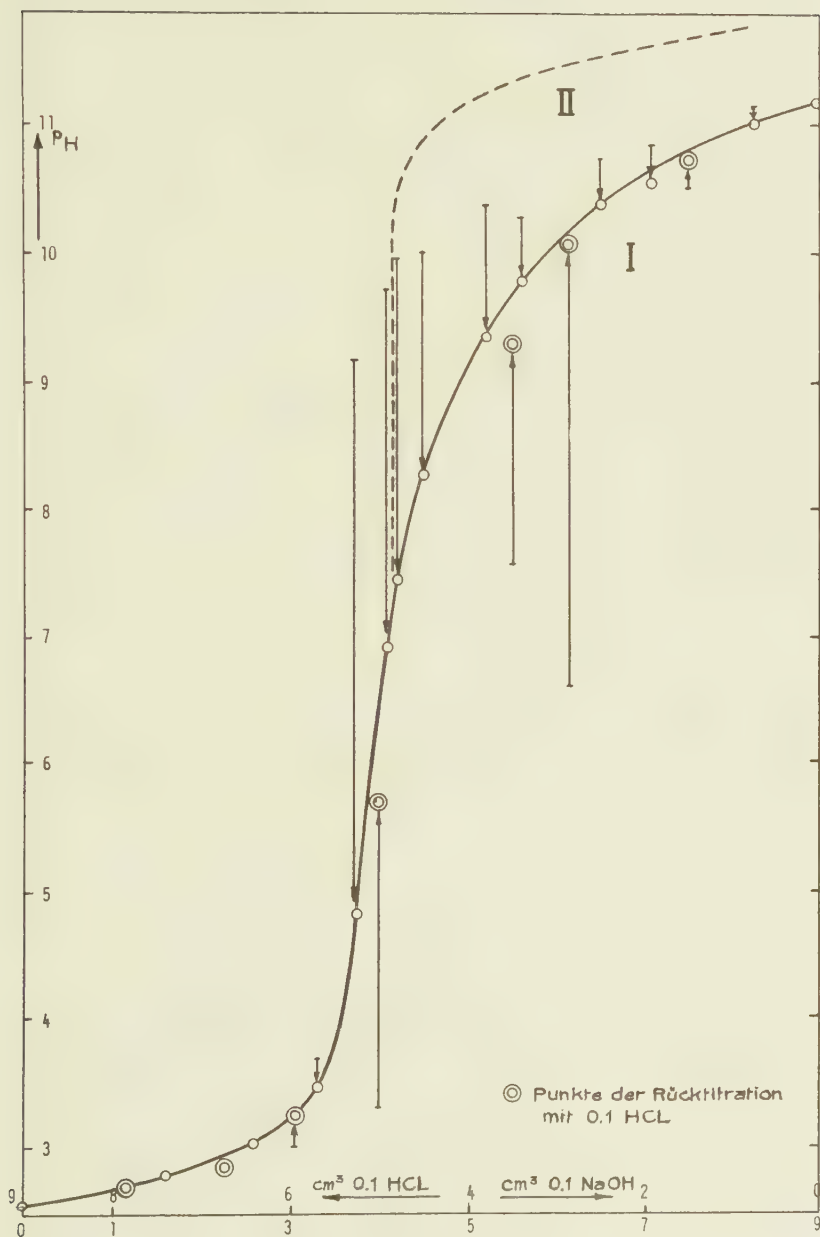
Fig. 2

Dieses Harz verhält sich anders im sauren Gebiet vor dem p_H -Sprung, als im alkalischen Gebiet. Im ersten Teil stellen sich die Potentiale rasch ein. Die gemessenen Werte von $[H^+]$ zeigen, dass nicht die gesamte Menge des aciden Wasserstoffes als freies Wasserstoffion vorliegt, sondern dass der Austausch zum Teil während des Titrationsprozesses erfolgt. Dieser Austausch geht aber rasch vor sich und benötigt nur wenige Minuten. Die Geschwindigkeit nimmt ab mit der abnehmenden Beladung an H^+ . Selbst dicht vor dem p_H -Sprung, wo das Harz noch seine letzten Mengen des stark sauren Wasserstoffs abgibt, benötigt man zur Einstellung des Gleichgewichts- p_H aber höchstens eine Stunde. Oberhalb $p_H=7$ ist das Verhalten ganz anders. Hier wird nochmals Alkali verbraucht. Wäre dies nicht der Fall, so würden die Potentiale soweit aufsteigen, wie es die Kurve II zeigt. Der p_H -Wert steigt aber weniger stark an (s. Marke) und beginnt dann langsam abzusinken auf einen Gleichgewichtswert (Kreis auf Kurve I), was aber Tage in Anspruch nimmt. Etwas Analoges beobachtet man bei der Rücktitration. Bei Zugabe von HCl sinkt der p_H zunächst sehr stark ab (s. Marke), um dann wieder anzusteigen auf Werte, die nicht stark verschieden sind von denjenigen, die bei der Titration mit Alkali erreicht wurden. Amberlite enthält also zwei funktionelle Gruppen verschiedener Art, an denen der Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann. Dementsprechend ist die Kapazität im sauren Gebiet, in dem sich offenbar nur die SO_3H -Gruppen am Austausch betei-

ligen können, eine andere als in alkalischen Lösungen, da dort auch noch andere, offenbar phenolische OH-Gruppen wirksam sind. Der Austausch an der SO_3H -Gruppe geht offenbar sehr schnell vor sich (Minuten bis höchstens eine Stunde), während der Austausch an den phenolischen OH-Gruppen sehr lange braucht, bis sich das Gleichgewicht einstellt. Aus der Rücktitrationskurve kann man sehen, dass es schwierig ist, bei einem Austausch, an dem phenolische OH-Gruppen beteiligt sind, auch nach längerem Warten reversible Gleichgewichte zu erreichen. Aus der Titrationskurve kann eine SO_3H -Kapazität von $4,15 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/0,3 g Harz}$ ermittelt werden. Bei $p_{\text{H}} = 11$ lässt sich eine Totalkapazität von $7,53 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/0,3 g Harz}$ berechnen. Die Kapazität ist also nur im sauren Gebiet unabhängig vom p_{H} -Wert.

2. Titration von H-Dowex in 0,05 n NaCl Fig. 3.

Dieses Harz verhält sich bei der Titration solange man im sauren Gebiet bleibt, gleich wie Amberlite. Beim Eintragen des Harzes in die Salzlösung tauschen 85% der Wasserstoffionen aus, der Rest kann erst durch Na ersetzt werden, wenn man neutralisiert. Die Gleichgewichte stellen sich auch hier rasch ein und wenn man von den Punkten in unmittelbarer Nähe des p_{H} -Sprunges absieht, sind die Potentiale innerhalb höchstens einer Stunde konstant. Nach dem p_{H} -Sprung aber wird in Gegensatz zu Amberlite kein Alkali mehr verbraucht. Der p_{H} steigt bei weiterer NaOH-Zugabe soweit an, wie es den über die Kapazität hinaus zugegebenen OH-Ionen entspricht, ohne dass ein nachträgliches Absinken des p_{H} beobachtet werden kann. Die Potentiale steigen also annähernd so weit wie es die berechnete Kurve II (Neutralisationskurve des HCl) zeigt. Bei der Rücktitration wird im stark alkalischen Gebiet einfach das überschüssige OH^- neutralisiert und die Potentiale stellen sich dementsprechend sofort ein. Erst in der Nähe des Sprunges sinkt der p_{H} anfänglich sehr stark, um dann wieder bis zu Werten, die auf der Titrationskurve liegen, aufzusteigen. Die Rücktitrationskurve ist somit identisch mit der Titrationskurve. Aus der Titration von H-Dowex kann geschlossen werden, dass in diesem Harz nur austauschfähige SO_3H -Gruppen enthalten sind. Dowex ist monofunktionell und dementsprechend ist seine Kapazität weitgehend unabhängig vom p_{H} (Kapazität von 300 mg H-Dowex = $11,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}$). Seine Kapazität ist dreimal grösser als diejenige von Amberlite. Zur vergleichenden Veranschaulichung der charakteristischen Eigenschaften der beiden Harze ist in Figur 3 die entsprechende Kurve einer Titration der gleichen Menge H-Amberlite in 0,05 NaCl eingezeichnet.



FIGUR 2

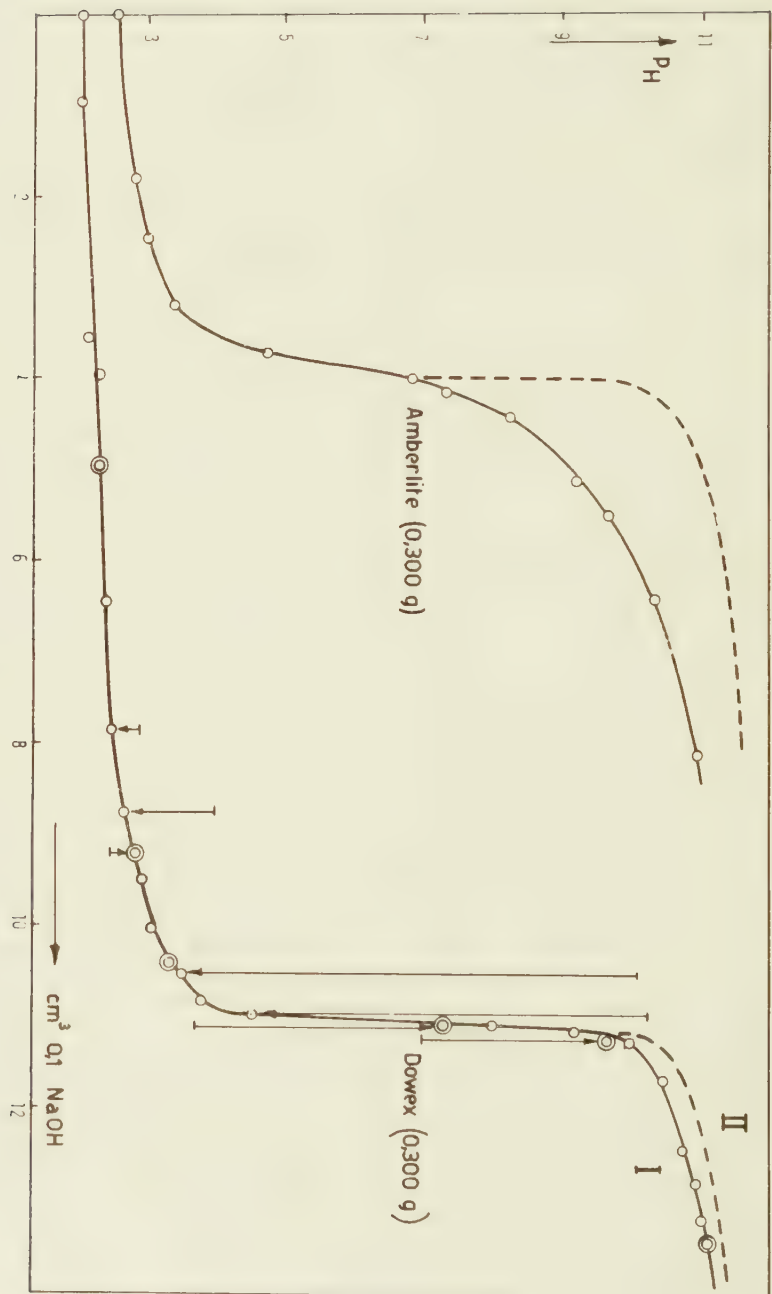


FIGURE 3

3. Titration von H-Amberlite in einer Lösung von 0,01 n Tetraäthylammoniumjodid mit 0,1 Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Fig. 4

Es war nicht möglich, in der gewöhnlichen Weise eine potentiometrische Titration auszuführen, da auch nach sehr langem Warten sich kein Gleichgewichtszustand einstellte. Es erschien vorerst, dass überhaupt nicht eine der Kapazität entsprechende Menge Tetraäthylammoniumion eingetauscht werden könne. Versuche zeigten dann aber, dass bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes mindestens 5 Tage gewartet werden muss, dass dann aber die gleiche Kapazität wie für andere Ionen erreicht wird. Die in Fig. 4 aufgeführte Kurve wurde so aufgenommen, dass die einzelnen Punkte unabhängig voneinander gemessen wurden, indem jeweils zur gleichen Menge H-Amberlite in einzelnen Flaschen entsprechende Mengen Tetraäthylammoniumhydroxyd zugegeben wurden. Die Flaschen wurden 6 Tage lang geschüttelt. Die einzelnen p_H -Werte wurden dann an der Glaselektrode ermittelt. Zum Vergleich ist in Fig. 4 eine analog gemessene Titrationskurve der gleichen Menge H-Amberlite in 0,01 n NaCl mit 0,1 n NaOH eingezeichnet. Der untere Teil der Kurve liegt beim $(C_2H_5)_4N^+$ tiefer als beim Na^+ , was bedeutet, dass das Tetraäthylammonium-ion entsprechend einer grösseren Austauschkonstante bedeutend stärker adsorbiert wird als das Na^+ . Im alkalischen Gebiet unterscheiden sich die beiden Kurven nicht wesentlich.

Die ausgeführten Titrations haben gezeigt, dass die für den Austausch wirk-samen Gruppen bei Amberlite SO_3H und OH , bei Dowex nur SO_3H sind. In beiden Harzen scheinen keine Carboxylgruppen vorhanden zu sein. Dowex 50 zeigt eine erheblich grössere Austauschkapazität als Amberlite, was auch dem höheren S-Gehalt entspricht. Der Austausch an Sulfonsäuregruppen braucht zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes bedeutend weniger Zeit als ein Austausch, an dem phenolische OH -Gruppen beteiligt sind. Wir haben aber auch im alkalischen Gebiet von beiden Seiten denselben Gleichgewichtszustand erreichen können. Die Austauschkapazität ist bei Amberlite nur im untern p_H -Bereich (bis p_H 7) konstant und wächst dann an, während sie bei Dowex bis p_H 9,5 unverändert bleibt. (In noch alkalischeren Lösungen ist die Kapazität etwas grösser.)

Aus solchen Neutralisationskurven von H-Austauschern bei Gegenwart verschiedener Kationen erhält man weiter einen Ueberblick über die relativen Adsorptionsaffinitäten der jeweilig am Austausch beteiligten Ionen. Ferner lassen sich aus diesen Titrationskurven Gleichgewichtskonstanten berechnen (s. Tabelle 1). Die so berechneten Konstanten stimmen aber vor allem beim Austausch mit Amberlite mit den spätern, aus statischen Gleichgewichtsuntersuchungen erhaltenen Werten nicht überein. Dies lässt sich folgendermassen erklären:

Für die Titrations wurden relativ hohe Salzkonzentrationen gewählt (10^{-2} und $5 \cdot 10^{-2}$). Dadurch wurde aber ein weitgehender Austausch bewirkt, so dass das Verhältnis H_R/Na_R sehr ungenau wurde, zumal die H^+ -Konzentrationen logarithmisch und deshalb relativ ungenau gemessen wurden. Für Amberlite IR 100 ergab so die Austauschkonstante $K_{H \rightarrow Na} = 0,44$, während in den späteren statischen exakteren Gleichgewichtsmessungen $K_{H \rightarrow Na} = 1,23$ erhalten wurde. Mit Dowex 50 wurde aus den Titrationskurven ein ähnlicher Wert für die Gleichgewichtskonstante ermittelt ($K_{H \rightarrow Na} = 1,3$), wie die statischen Gleichgewichtsmessungen ergaben ($K_{H \rightarrow Na} = 1,36$). Vielleicht lassen sich die grossen Unterschiede in den Konstanten für den Austausch mit Amberlite auch dadurch erklären, dass in diesem Harz doch noch einige Carboxylgruppen enthalten sind.

Tabelle 1.

Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus den Titrationskurven für die Reaktion: $\{H\text{-Harz}\} + Na_L^+ = \{Na\text{-Harz}\} + H_L^+$.

$$K = \frac{n\{Na_R\} c_{H_L^+}}{n\{H_R\} c_{Na_L^+}}$$

$c_{H_L^+}$ Mole/l. 10^3	$c_{Na_L^+}$ Mole/l. 10^3	$n\{Na_R\}$ Mole $\cdot 10^4$	$n\{H_R\}$ Mole $\cdot 10^4$	K
I. <u>Austausch mit Amberlite</u> (Fig. 2) Kapazität = $3,85 \cdot 10^{-4}$ Mole				
3,30	46,7	3,30	0,55	0,425
1,64	47,4	3,565	0,285	0,432
1,09	47,6	3,67	0,18	0,467
II. <u>Austausch mit Amberlite</u> (Fig. 4) Kapazität = $4,15 \cdot 10^{-4}$ Mole				
2,34	7,66	2,34	1,71	0,415
1,55	8,44	2,87	1,28	0,412
1,255	8,60	3,175	0,975	0,47
6,90	9,10	3,526	0,624	0,43
III. <u>Austausch mit Dowex</u> (Fig. 3) Kapazität = $11,2 \cdot 10^{-4}$ Mole				
9,50	40,5	9,50	1,60	1,39
5,86	42,2	10,09	1,11	1,26
4,57	42,3	10,32	0,88	1,20

C. GLEICHGEWICHTSUNTERSUCHUNGEN

Um Aufschluss über die Beziehungen, die die Ionenaustauschreaktionen charakterisieren, zu erhalten, sollen die experimentellen Befunde vorerst in Beziehung zu den von verschiedenen Autoren angewendeten diversen Gleichgewichtsformulierungen gebracht werden.

Es erschien uns vor allem wichtig, aus den verschiedenen Gleichungen, unter Anwendung der experimentellen Resultate, diejenigen auszusuchen, die auf möglichst einfache Art die Verteilung zwischen Austauscherphase und wässriger Phase über den ganzen Bereich des Beladungsgrades am besten zu beschreiben vermag.

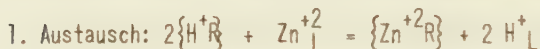
Es wurden folgende Systeme untersucht:

- 1) $2\{HR\} + Zn^{+2}_L = \{ZnR\} + 2 H^+_L$
- 2) $2\{NaR\} + Ca^{+2}_L = \{CaR\} + 2 Na^+_L$
- 3) $2\{NaR\} + Mg^{+2}_L = \{MgR\} + 2 Na^+_L$
- 4) $3\{NH_4R\} + La^{+3}_L = \{LaR\} + 3 NH_4^+_L$
- 5) $\{CuR\} + 2 H^+_L = 2\{HR\} + Cu^{+2}_L$
- 6) $\{HR\} + Na^+_L = \{NaR\} + H^+_L$
- 7) $\{ZnR\} + Cu^{+2}_L = \{CuR\} + Zn^{+2}_L$
- 8) $\{HR\} + [N(C_2H_5)_4]^+_L = \{[N(C_2H_5)_4]R\} + H^+_L$
- 9) $\{HR\} + \text{anorganische Komplexsalze.}$

Allgemeine Methode: Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung von Ionenaustauschgleichgewichten ist im Prinzip ähnlich der Methodik zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers in einer Flüssigkeit. Eine bestimmte Menge Austauscher, dessen Kapazität man genau kennt, wird in einer Flasche mit einer Salzlösung bekannter Konzentration und bekanntem Volumen geschüttelt, bis der Gleichgewichtszustand eingestellt ist. In den meisten Fällen war eine Dauer von 5 Std. genügend. Die Ermittlung der Gleichgewichtsverteilung zwischen den beiden Phasen geschah meistens durch analytische Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen in der Lösung. In einigen Fällen hingegen, erwies es sich als wertvoll, besonders wenn die Konzentrationsveränderungen in der Lösung klein waren, auch die Harzphase zu analysieren. Die Konzentrationen in der wässrigen Phase wurden ermittelt, indem ein entsprechender Anteil der über dem Harz stehenden Lösung abpipettiert und analysiert wurde. Bei den Austauschversuchen muss ein p_H -Bereich gewählt werden, in welchem die Austauschkapazität konstant bleibt.

Alle Austauschversuche wurden in 100 ccm Flaschen durchgeführt, indem, zu

den jeweils eingewogenen Harzportionen je 100 ccm der auszutauschenden Elektrolytlösung zugegeben wurde. Alle zu einer Versuchsreihe gehörenden Flaschen wurden unter gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Bei den meisten Versuchen wurde darauf geachtet, nach Möglichkeit innerhalb einer Versuchsreihe, die ionale Stärke konstant zu halten, indem zum Beispiel lediglich die Menge des Austauschers variiert wurde. Als Austauscher wurden ausschliesslich Amberlite IR 100 und Dowex 50 verwendet. Die Elektrolytlösungen, die zur Anwendung gelangten, lagen hauptsächlich als Chloride, hingegen Zn^{+2} , Cu^{+2} als Sulfate, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ als Jodid vor.



(Experimentelle Uebersicht:

Tabelle 2a: Austausch mit H-Amberlite IR 100

Tabelle 2b: Austausch mit H-Dowex 50)

a) Adsorption.

Die Figuren 5a und 5b mögen anhand der experimentellen Resultate der Tabellen 2a I und II die Anwendung einer Adsorptionsformulierung illustrieren. Wenn man die pro g Austauscher adsorbierten Mole $n\{\text{ZnR}\}$ gegen die Gleichgewichtskonzentrationen $c_{\text{Zn}^{+2}_{\text{L}}}$ aufträgt, so erhält man typische Adsorptionsisothermen, da die Wasserstoffionenkonzentrationen c_{H^+} in den beiden Versuchsreihen konstant gehalten wurde. Die der Figur 5a zu Grunde liegenden Austauschversuche wurden in stark saurem Gebiet ausgeführt ($\text{H}^+ = 0,43\text{--}0,44 \text{ Mol/l}$); es wird deshalb relativ nur wenig Zn^{+2} adsorbiert, so dass lediglich das lineare Anfangsstück einer Adsorptionsisotherme erhalten wird. Zur Ueberprüfung, ob diese Isothermen der entsprechenden Langmuir'schen Gleichung (5) gehorchen, ist in Figur 6 der Ausdruck $\frac{c_{\text{Zn}^{+2}_{\text{L}}}}{n_{\text{ZnR/g Harz}}}$ gegen $c_{\text{Zn}^{+2}_{\text{L}}}$ aufgetragen,

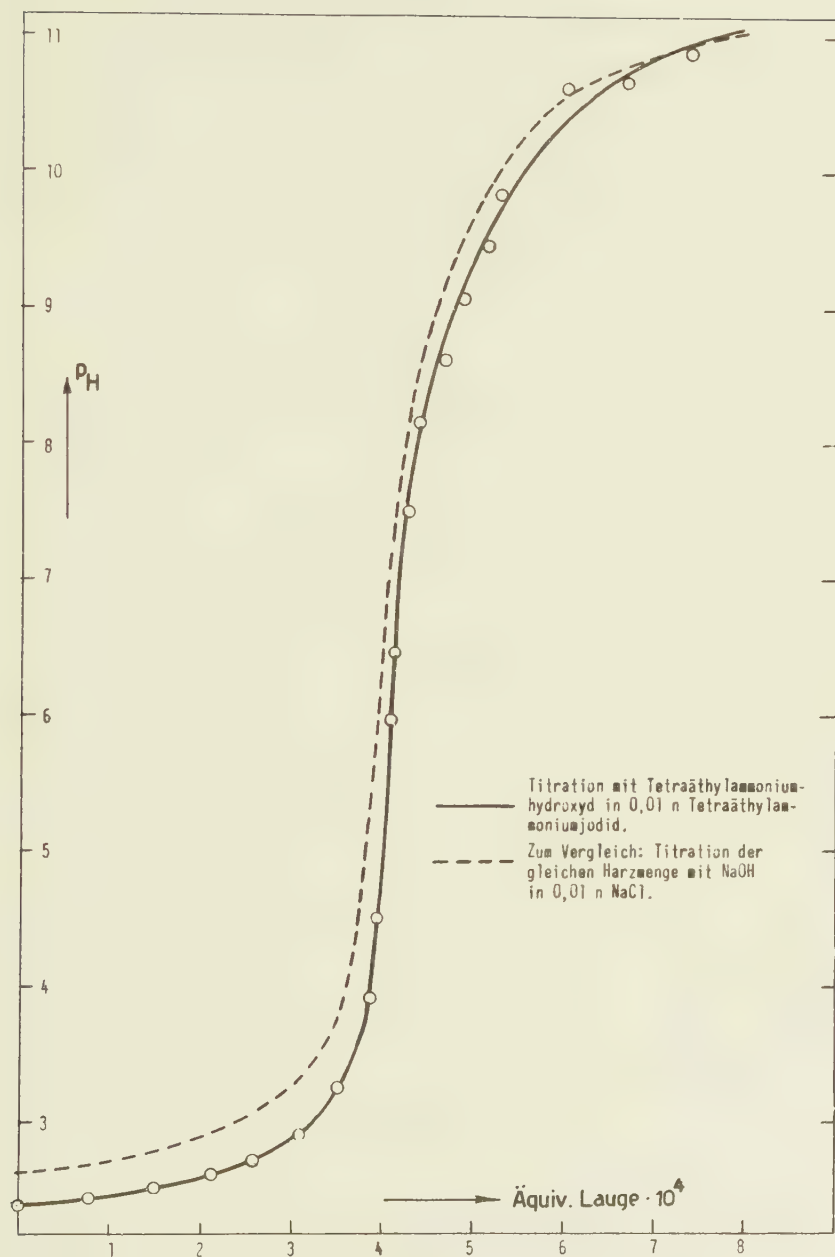
wobei bei Gültigkeit des Langmuir'schen Gesetzes eine Gerade entstehen muss. Man sieht, dass diese Forderung weitgehend erfüllt ist.

b) Massenwirkungsgesetz.

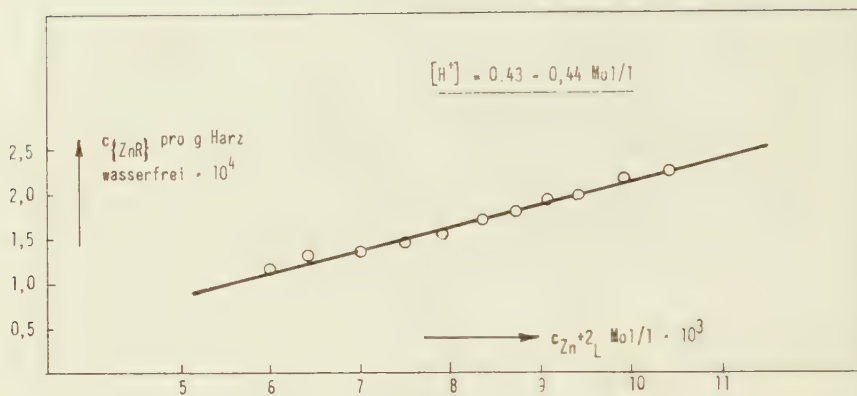
Anhand der experimentellen Werte seien die entsprechenden mit dem Massenwirkungsgesetz im Zusammenhang stehenden Gleichungen diskutiert:

1) In Analogie zur Gleichung (6):

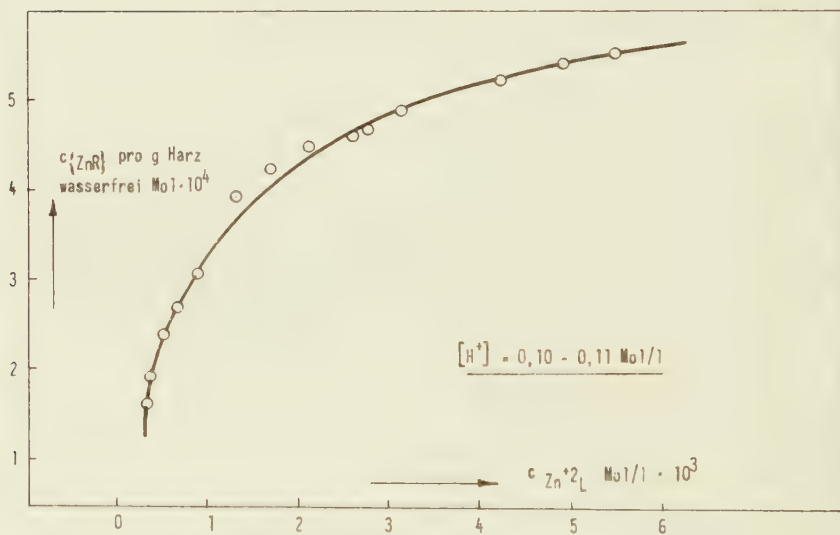
$$\left. \frac{n_{\text{ZnR}}}{(n_{\text{HR}})^2} \right|_{\left. \frac{(c_{\text{H}})^2}{c_{\text{Zn}}} \right|_{\text{L}}} = K_1 \quad (\text{Dimension: } \text{g} \cdot \text{Liter}^{-1}) \quad (6b)$$



FIGUR 4



FIGUR 5a



FIGUR 5b

Tabelle 2a

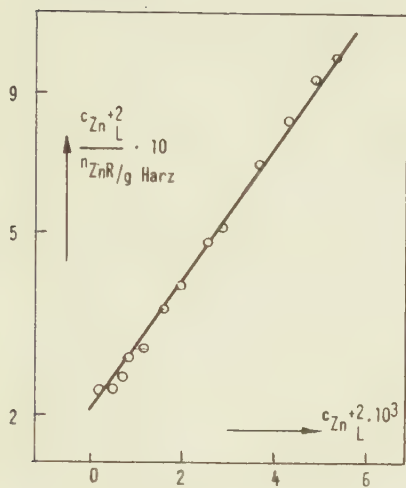
Experimentelle Uebersicht: $\{H\text{-Amberlite}\} + Zn^{+2}_L = \{Zn\text{-Amb.}\} + 2H^+_L$

Bela- dungs- grad $X_{\{ZnR\}}$	H-Amb. (was- serfrei in gr.)	Gleichge- wichtskon- zentration in Mol/l		Adsorbierte Mole pro gr wasserfreies Harz		Molen- bruch $x_{\{ZnR\}+2}$ $\frac{n_{ZnR}}{n_{ZnR}+n_{HR}}$	K_1 (Glei- chung 6b)	K_2 (Glei- chung 17b)	K_3 (Glei- chung 10b)	K_4 (Glei- chung 9c)
		c_{H^+L}	$c_{Zn^{+2}L}$ $\cdot 10^3$	$n_{\{ZnR\}}$ $\cdot 10^4$	$n_{\{HR\}}$ $\cdot 10^4$		$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-1}$		
I. $[H^+]_L = 0,43 - 0,44$ Mol/Liter.										
0,1603	4,010	0,440	6,0	1,25	13,1	0,0872	2,35	3,09	0,74	3,39
0,166)	3,550	0,439	6,37	1,30	13,0	0,0909	2,39	3,04	0,731	3,34
0,1771	2,980	0,438	6,88	1,38	12,84	0,097	2,35	3,12	0,756	3,33
0,1938	2,320	0,437	7,50	1,51	12,58	0,1072	2,43	3,06	0,770	3,43
0,200	2,122	0,437	7,68	1,56	12,48	0,111	2,48	3,1	0,775	3,48
0,2038	1,891	0,436	8,00	1,59	12,42	0,1135	2,45	3,05	0,762	3,43
0,214	1,552	0,435	8,40	1,67	12,26	0,1198	2,51	3,07	0,782	3,50
0,2196	1,489	0,434	8,45	1,71	12,16	0,1232	2,62	3,17	0,800	3,60
0,223	1,380	0,435	8,60	1,74	12,12	0,1255	2,60	3,16	0,825	3,66
0,2305	1,289	0,434	8,68	1,80	12,0	0,1305	2,72	3,27	0,850	3,75
0,241	1,062	0,434	9,0	1,88	11,84	0,136	2,8	3,32	0,891	3,79
0,260	0,740	0,433	9,5	2,03	11,54	0,1495	3,0	3,5	0,937	4,10
0,286	0,473	0,432	9,96	2,23	11,14	0,167	3,44	3,74	1,052	4,30
0,300	0,213	0,430	10,5	2,34	10,92	0,1765	3,44	3,75	1,075	4,40
II. $[H^+]_L = 0,10 - 0,11$ Mol/Liter.										
0,3093	2,208	0,100	0,63	2,41	10,78	0,1827	3,30	3,58	1,032	4,37
0,346	2,020	0,100	0,73	2,62	10,36	0,202	3,40	3,62	1,12	4,37
0,390	1,635	0,100	1,02	3,04	9,52	0,242	3,30	3,13	1,03	4,13
0,438	1,408	0,100	1,19	3,42	8,76	0,281	3,74	3,28	1,165	4,54
0,538	2,185	0,106	1,85	4,20	7,20	0,368	4,95	3,50	1,52	5,56
0,547	2,088	0,107	2,10	4,26	7,08	0,375	4,66	3,29	1,425	5,18
0,573	1,985	0,107	2,24	4,47	6,66	0,4025	5,17	3,46	1,625	5,80
0,590	1,805	0,106	2,72	4,60	6,40	0,418	4,62	3,00	1,435	5,07
0,625	1,525	0,106	2,96	4,87	5,86	0,453	4,20	3,17	1,71	5,75
0,645	1,421	0,105	3,80	5,03	5,54	0,476	4,78	2,68	1,52	5,02
0,699	1,083	0,102	5,08	5,45	4,70	0,537	5,05	2,40	1,555	5,12
0,738	0,932	0,102	5,62	5,76	4,08	0,585	6,40	2,62	1,98	6,48

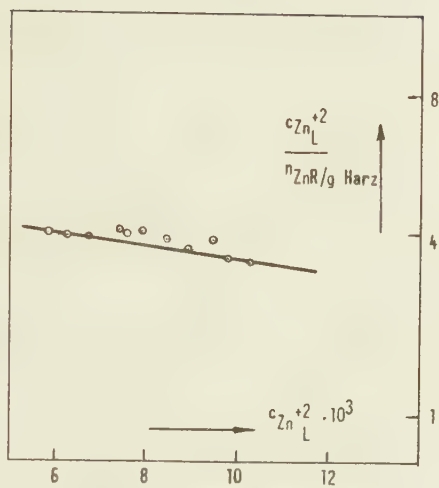
Tabelle 2b.

Experimentelle Uebersicht: $\{H\text{-Dowex}\} + Zn^{+2} = \{Zn\text{-Dowex}\} + 2 H^+_L$

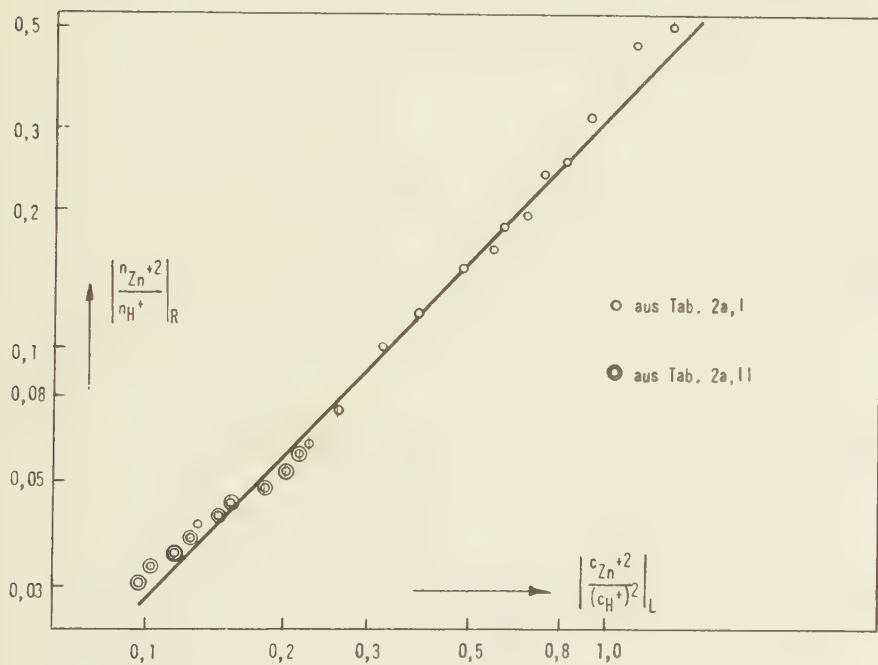
Beladungs- grad $x\{ZnR\}$	H-Dowex entspre- chende Kapazi- tät Mole. 10^4 absolut	Gleichgewichts- konzentration in Mol/Liter		Adsorbierte Mole absolut		Molen- bruch $x\{ZnR\}$	K_2 (Glei- chung 17b)	K_3 (Glei- chung 10b)	K_4 (Glei- chung 9c)
		$c_{H^+_L}$ $\cdot 10^3$	$c_{Zn^{+2}_L}$	$n\{ZnR\}$ $\cdot 10^4$	$n\{HR\}$ $\cdot 10^4$				
0,967	4,75	4,60	$2,70 \cdot 10^{-3}$	2,30	0,15	0,929	(0,11)	(6,92)	(1,45)
0,914	8,75	8,00	$1,00 \cdot 10^{-3}$	4,00	0,75	0,841	(0,68)	(7,9)	(2,09)
0,842	10,95	9,196	$4,02 \cdot 10^{-4}$	4,598	1,754	0,736	(0,563)	(7,1)	(2,25)
0,763	12,79	9,748	$1,26 \cdot 10^{-4}$	4,874	3,042	0,616	1,215	10,25	3,14
0,715	13,79	9,850	$7,5 \cdot 10^{-5}$	4,925	3,940	0,556	1,625	11,4	3,66
0,640	15,50	9,926	$3,72 \cdot 10^{-5}$	4,9628	5,574	0,470	2,342	12,99	4,40
0,613	16,25	9,9354	$3,23 \cdot 10^{-5}$	4,9677	6,315	0,440	2,422	12,5	4,27
0,563	17,37	9,9436	$2,82 \cdot 10^{-5}$	4,9718	7,426	0,401	2,55	10,35	3,93
0,570	17,41	9,950	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,975	7,460	0,399	2,62	12,2	4,36
0,548	18,22	9,9536	$2,60 \cdot 10^{-5}$	4,9740	8,272	0,376	2,31	10,25	3,67
0,524	19,10	9,960	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,978	9,144	0,353	2,48	10,4	3,78
0,504	19,80	9,9644	$1,78 \cdot 10^{-5}$	4,9822	9,836	0,336	2,825	11,75	4,23
0,465	21,50	9,970	$1,56 \cdot 10^{-5}$	4,9844	11,531	0,301	2,77	10,4	3,94
0,428	23,05	9,980	$1,18 \cdot 10^{-5}$	4,9882	13,074	0,276	3,34	11,7	4,69



FIGUR 6a (entspr. Tab. 2a, I)



FIGUR 6b (entspr. Tab. 2a, II)



FIGUR 7

n_{ZnR} und n_{HR} bedeuten hier die Anzahl der pro g Austauscher adsorbierten Mole.

2) Die der Gleichung (10) entsprechende Formulierung (wenn man die Aktivitäten der Ionen im Harz den Aequivalentenbrüchen gleichsetzt) lautet:

$$\frac{x_{\text{ZnR}}}{(1-x_{\text{ZnR}})^2} \left| \frac{(c_{\text{H}})^2}{c_{\text{Zn}}} \right|_{\text{L}} = K_3 \quad (\text{Dimension: Mole.Liter}^{-1}) \quad (10 \text{ b})$$

3) Falls man die Aktivitäten der Ionen in der Austauscherphase anstatt in Aequivalentenbrüchen in Molenbrüchen einsetzt, so folgt entsprechend (9b):

$$\frac{x_{\text{ZnR}}}{(1-x_{\text{ZnR}})^2} \left| \frac{(c_{\text{H}})^2}{c_{\text{Zn}}} \right|_{\text{L}} = K_4 \quad (\text{Dimension: Mole.Liter}^{-1}) \quad (9 \text{ c})$$

K_1 ist nicht identisch mit K_4 , da in (6b) die Mole der beiden Ionen im Harz auf ein bestimmtes Gewicht Austauscher bezogen sind, während in (9c) die Quantität ($n_{\text{ZnR}} + n_{\text{HR}}$) enthalten ist (s. Dimension), die sich entsprechend der Gleichgewichtslage verändern muss.

Ferner wurde auch noch eine weitere Gleichung, die sich nicht aus einem der bekannten Ansätze herleiten lässt, berücksichtigt:

$$\frac{n_{\text{ZnR}}}{n_{\text{HR}}} \left| \frac{(c_{\text{H}})^2}{c_{\text{Zn}}} \right|_{\text{L}} = K_2 \quad (\text{Dimension: Mole.Liter}^{-1}) \quad (17 \text{ b})$$

Diese rein empirische Gleichung ergab lediglich für die Resultate der Tabelle 2a befriedigende Ergebnisse. Bei allen anderen später besprochenen Austauschgleichgewichten vermochte diese Gleichung die Resultate nicht mehr befriedigend wiederzugeben. (Zu Vergleichszwecken werden aber auch bei den anderen Austauschuntersuchungen die entsprechenden Werte für K_2 aufgeführt.)

Im Hinblick darauf, dass alle drei Versuchsreihen mit Elektrolytkonzentrationen von je annähernd konstanter ionaler Stärke ausgeführt wurden, und auch um die praktische Anwendbarkeit nicht zu komplizieren, wurde darauf verzichtet, die Konzentrationen der Ionen in der wässrigen Phase mit ihren Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass keine der Konstanten wirklich konstante Werte zeigt. Die Schwankungen in den Werten der einzelnen Konstanten sind beträchtlich, aber es ist immerhin zu beachten, dass sich die Gleichgewichtsuntersuchungen über sehr grosse Konzentrationsunterschiede und über einen weiten Bereich des Beladungsgrades erstrecken. Während sich z.B. $c_{\text{Zn}} + 2c_{\text{L}}$ um das 15-fache verändert, variiert K_2 um ca. 30% (Tab. 2a). Die Werte von K_1 , K_3 und K_4 werden mit zunehmendem Beladungsgrad grösser, während K_2 ziemlich unsystematische Schwankungen auf-

weist. Wenn man entsprechend der Formulierung für K_2 das Verhältnis der Konzentrationen der Ionen im Harz gegen das Verhältnis der Konzentrationen der Ionen in der Lösung logarithmisch aufträgt, so sollte man eine Gerade mit dem Richtungswinkel 1 erhalten. Die Resultate beider Versuchsreihen von Tabelle 2a sind auf diese Art in Fig. 7 eingezeichnet.

Während für die Werte der Tabelle 2a der Austausch in saurem Gebiet ausgeführt wurde, um die Zn^{+2} Gleichgewichtskonzentrationen in einem analytisch gut bestimmbareren Rahmen zu halten, schien es notwendig, auch die Verhältnisse zu kennen, bei welchen nur noch eine kleine $c_{Zn^{+2}L}$ vorhanden ist. Man bekommt dadurch auch eher Anhaltspunkte, wie sich die Adsorptionsverhältnisse an einer Austauschersäule einstellen. Es wurden jeweils zu gleicher Zinkionenkonzentration zunehmende Mengen von H-Dowex zugegeben. Beim Austausch mit Dowex 50 (Tabelle 2b) erhält man für K_2 und K_4 einen systematischen Gang, während die MWG-Beziehung 10b für K_3 diesmal am ehesten konstante Werte liefert. (Bei einer Veränderung von $c_{Zn^{+2}L}$ um das 10-fache variiert K_3 um ca. 20%.) Es ist zu beachten, dass im Bereiche extremer Beladungsgrade kleine experimentelle Fehler sich in einer besonders starken Verfälschung der Konstanten bemerkbar machen (Ausdrücke in Klammern). Zur Illustrierung der Formulierung für K_3 ist in Figur 8 anhand der Resultate von Tabelle 2b der Beladungsgrad $X_{\{Zn^{+2}R\}}$ gegen $-\log c_{Zn^{+2}L}$ ($= p_{Zn}$) aufgetragen. (Ausgezogene Kurve, berechnet nach Gleichung (10b)). Diese Darstellungsart vermittelt einen vor allem anschaulichen Ueberblick über die Verteilungsverhältnisse zwischen wässriger und Austauscher-Phase. Sie zeigt, dass trotz den nicht unerheblichen Schwankungen in K_3 mit dieser Formulierung das Gleichgewichtssystem recht befriedigend beschrieben werden kann. Wenn andere Autoren für ähnliche Systeme Massenwirkungsprodukte erhalten haben, die innerhalb von ca. 10% konstant sind, so ist zu berücksichtigen, dass diese ihre Austauschversuche nur innerhalb sehr kleiner Beladungsgrade ausgeführt haben (z.B. Kressman u. Kitchener ²⁴) für den $Ba^{+2}-Na^{+}$ -Austausch: $0,76 < X_{Ba^{+2}R} > 0,88$, oder Boyd, Schubert u. Adamson ¹⁷) für das $La^{+3}-Na^{+}$ -System: $0,87 > X_{La^{+3}R} < 0,92$)

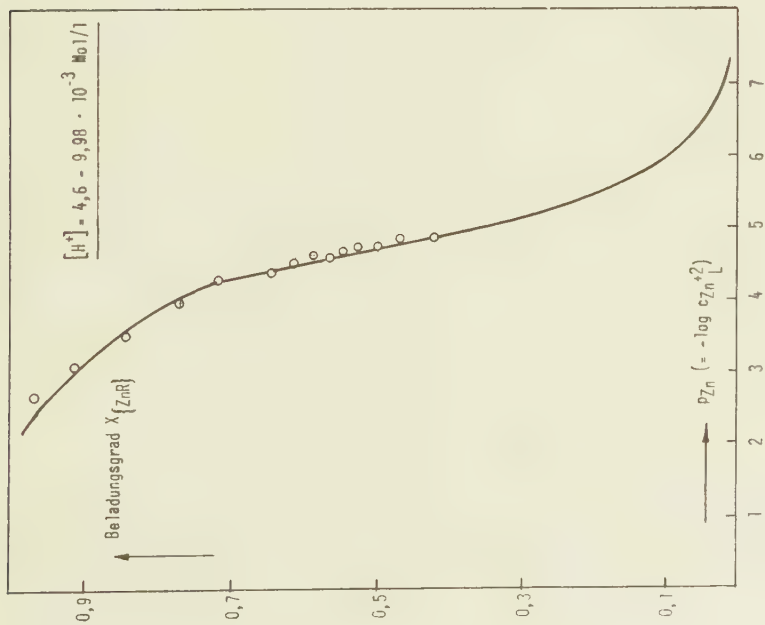
Analytisches.

Die analytischen Arbeiten wurden durch die von Schwarzenbach ³³) eingeführten komplexometrischen Titrationsmethoden zur Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Metallindikatoren ganz wesentlich erleichtert. Die Genauigkeit dieser Analysen lässt sich trotz der einfachen und vor allem wenig zeitraubenden Ausführung mit derjenigen gravimetrischer Methoden durchaus vergleichen. Bei dieser Titrationsart wird bei der Bestimmung in Gegenwart von Puffersubstanzen gearbeitet, damit der pH während der Ausführung annähernd konstant bleibt. Als Masslösung dient eine 0,1 n Lösung von Komplexon III (Dinatriumsalz der

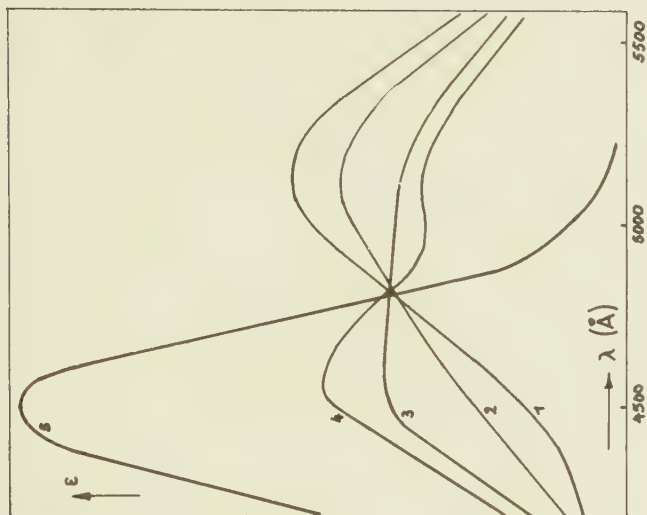
Aethylendiamintetraessigsäure). Der Endpunkt wird durch einen Metallindikator angezeigt, der sprunghaft die Farbe wechselt, wenn die letzten Spuren des Metallkations aus der Lösung verschwinden, d.h. in den Komplex übergeführt werden. Für die Bestimmung von Zn^{+2} dient als Indikator eine 0,4%ige alkoholische Lösung von Eriochromschwarz T, als Puffer eine Lösung von Ammonchlorid und Ammoniak ($\text{pH} = 10$). Die zu bestimmende Zinklösung wird mit der Pufferlösung auf $\text{pH} = 10$ gebracht. Man gibt einige Tropfen Indikator zu und titriert bis zum Farbenwechsel von rot nach blau. Für die quantitative Bestimmung der Zn^{+2} -Ionenkonzentration, der Tabelle 2b, musste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden, da diese kleinen Zn^{+2} -Konzentrationen massanalytisch nicht mehr mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Sie wurden extinktiometrisch mit einem Beckmann-Spektrophotometer unter Zuhilfenahme von geeigneten Metallindikatoren ermittelt. Die Farbe des Purpureations (Murexid) und des Anions von Säurealizarinschwarz T ist abhängig von der Zinkionenkonzentration. Es können nur zwei farbige Partikel an der Reaktion teilnehmen, nämlich der Farbstoff und sein Zinkkomplex, wobei gilt: $\text{Frb}^{-n} + \text{Zn}^{+2} = \text{ZnFrb}^{2-n}$ ($\text{Frb}^{-n} = \text{Anion des Farbstoffs}$) ³⁵⁾ Zur Charakterisierung dieser Reaktion wurden die molaren Extinktionskoeffizienten solcher Lösungen, deren pH durch Pufferung konstant gehalten wurde, in Abhängigkeit der Wellenlänge und bei Gegenwart verschiedener Mengen von Zn^{+2} gemessen (z.B. Figur 9, Extinktion der Purpursäure, $\text{pH} = 6,7$). Bei vollkommener Abwesenheit von Zn^{+2} entsteht Kurve 1, bei grossem Überschuss an Zn^{+2} Kurve 5. Die Lösungen, welche eine Zwischenfarbe zeigen (z.B. Kurven 2-4), ergeben für jede Wellenlänge einen für die betreffende Zinkkonzentration charakteristischen und reproduzierbaren Extinktionswert.

Die extinktiometrischen Messungen an den Austauschgleichgewichtsmischungen konnten so mit derart aufgenommenen Eichkurven verglichen werden, und es gelang auf diese Art, die Zinkkonzentrationen mit erheblicher Genauigkeit hinunter bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l zu ermitteln. Eichkurven wurden bei $\text{pH} 5,7$ mit Murexid für den Bereich $[\text{Zn}^{+2}] = 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l, bei $\text{pH} 6,7$ für den Bereich $[\text{Zn}^{+2}] = 10^{-4} - 10^{-5}$ Mol/l und bei $\text{pH} 5,7$ mit Säurealizarinschwarz T für den Bereich $[\text{Zn}^{+2}] = 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l aufgenommen.

Mit den beschriebenen analytischen Verfahren ist es nicht möglich, Zinkkonzentrationen, die kleiner als etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l sind, gut zu erfassen. Bei der gewählten konstant gehaltenen Wasserstoffionenkonzentration von etwa 10^{-2} entspricht diesem Zinkgehalt ein Beladungsgrad von bereits 0,4. Wir hätten nun noch gerne Aufschluss erhalten über die Gleichgewichtsverhältnisse bei wesentlich kleineren Beladungsgraden, so wie sie etwa in der Front einer Adsorptionssäule auftreten. Man könnte natürlich kleinere Beladungsgrade an



FIGUR 8



FIGUR 9

Zinkkonzentrationen:
 Kurve 1: $[Zn^{+2}] = 0$
 Kurve 2: $[Zn^{+2}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$
 Kurve 3: $[Zn^{+2}] = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$
 Kurve 4: $[Zn^{+2}] = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$
 Kurve 5: $[Zn^{+2}]$ im Überschuß

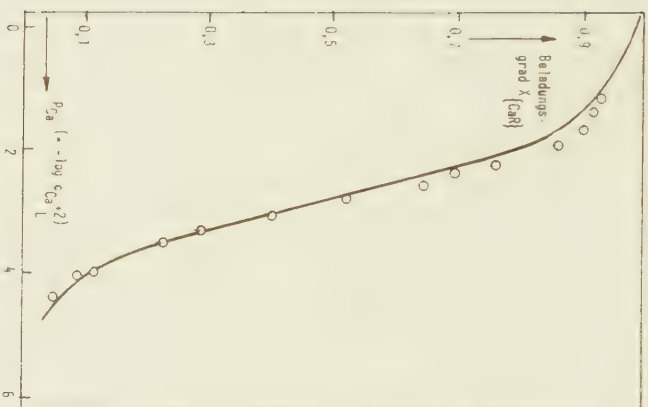


FIGURE 10

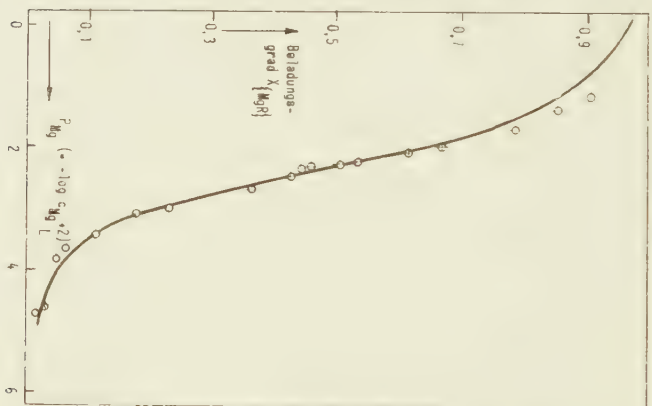


FIGURE 11

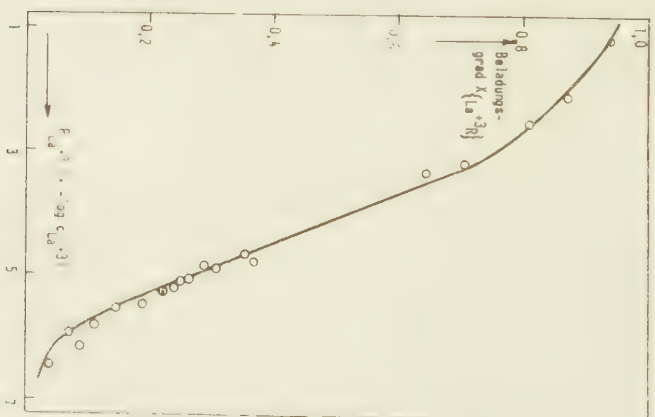
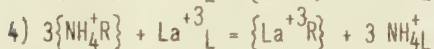
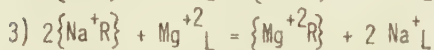
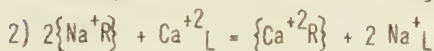


FIGURE 12

Zink erreichen, durch eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration. Das entspricht aber keineswegs den Verhältnissen in einer Adsorptionssäule, mit der z.B. das Metall aus einer Lösung entfernt werden soll, indem man diese einfach durch das Harz giesst. Die von andern Autoren hiezu angewandte Analysenmethodik der radioaktiven Indikation stand uns nicht zur Verfügung. Hingegen erwies sich die Zuhilfenahme von Komplexbildnern als erfolgreich, die es gestatten, die freien Metallionenkonzentrationen einer Lösung fast nach Belieben einzustellen, selbst bei Anwesenheit einer grossen analytischen Konzentration des Metalls, die leicht analytisch bestimmbar ist. Es ist auf diese Art möglich, mit Hilfe einer bekannten Komplexbildungskonstanten p_{Me} einzustellen und das Austauschgleichgewicht zu untersuchen. Wir haben damit den umgekehrten Weg eingeschlagen als amerikanische Autoren ³⁴⁾, die von einem bekannten Austauschgleichgewicht ausgehend das Komplexbildungsgleichgewicht untersuchten. Für Zink standen uns keine sehr günstigen Komplexbildner zur Verfügung, weshalb die Arbeit an folgenden Systemen aufgenommen wurde:

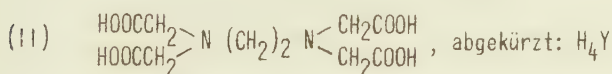


Ionenaustausch in Gegenwart von Komplexbildnern.

Schwarzenbach ³³⁾ hat mit Hilfe einer von ihm entwickelten Methode das Komplexbildungsvermögen einer Reihe von Substanzen, die die Gruppierung

- $N \begin{smallmatrix} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{smallmatrix}$ enthalten, eingehend untersucht. Diese Verbindungen bilden

mit vielen Metallionen vor allem auch mit den Erdalkalien beständige Komplexe (Chelatkomplexe, inneres Komplexanion). Da diese Komplexbildner mehrere koordinationsfähige Gruppen in einem Molekül enthalten, benötigt man nur eine einzige derartige Gruppe zur Absättigung der Koordinationsstellen am Metall, so dass die Komplexe von einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung sind. Als ziemlich starke Komplexbildner haben sich u.a. die Anionen der Nitrilotriessigsäure (I) und der Aethylendiamintetraessigsäure (II) erwiesen.



Bei Austauschreaktionen in Anwesenheit von Komplexbildnern lässt sich die Verteilung zwischen Harzphase und wässriger Phase durch die miteinander im Wettbewerb stehenden Gleichgewichte (1. Austauschgleichgewicht, 2. Komplex-

bildungsgleichgewicht und 3. Aciditätsgleichgewicht des Komplexbildners) wie folgt beschreiben.

Das Aciditäts- und Komplexbildungsgleichgewicht der Äthylendiamintetra-essigsäure.

Die Äthylendiamintetraessigsäure hat als vierprotonige Säure vier Aciditätskonstanten, die bei der ionalen Stärke 0,1 bekannt sind ³³⁾. Sie sind folgendermassen definiert

$$\begin{aligned} 1,996 &= pK_1 = \log K_{H_4Y} = \log \frac{[H][H_3Y]}{[H_4Y]} \\ 2,672 &= pK_2 = \log K_{H_3Y} = \log \frac{[H][H_2Y]}{[H_3Y]} \\ 6,161 &= pK_3 = \log K_{H_2Y} = \log \frac{[H][HY]}{[H_2Y]} \\ 10,262 &= pK_4 = \log K_{HY} = \log \frac{[H][Y]}{[HY]} \end{aligned}$$

Mit Metallen (M^{+2}) z.B. mit Ca^{+2} können sich zwei Komplexionen bilden: In stark saurer Lösung ein Hydrogenkomplex, MHY^+ und oberhalb $pH = 4$ der normale Komplex MY^{2-} . Es braucht deshalb zur quantitativen Beschreibung des Komplexbildungsgleichgewichtes auch zwei Komplexbildungskonstanten

$$\frac{[MY^{2-}]}{[M][Y]} = K_{MY}^M ; \quad \frac{[MHY^+]}{[M][HY]} = K_{MHY}^M$$

Neben H^+ und OH^- sind also folgende Partikeln am Gleichgewicht beteiligt: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} , MHY^+ , MY^{2-} . Mit Hilfe der erwähnten Gleichgewichtskonstanten ist es möglich, sämtliche Konzentrationen der am Gleichgewicht teilnehmenden Ionen zu berechnen, wenn das pH und die Totalkonzentrationen $[Y]_t$ und $[M]_t$ an Komplexbildner und Metall gegeben sind. Zum Austausch wurden bestimmte Mengen Puffer, MCl_2 und Na_2H_2Y zugegeben. Nach Erreichung des Gleichgewichtes wurde vom Harz abfiltriert, der pH an der Glaselektrode gemessen, und der Ueberschuss an "[Y] frei" mit einer Metallsalzlösung zurückeritriert. Die Konzentrationen $[H^+]$, $[Y]_t$ und $[M]_t$ sind damit bekannt. Für die Berechnung von c_{M+2} (frei) (=M) und entsprechend für die andern Partikelkonzentrationen lässt sich ableiten:

$$I. [M]_t = [M] + [MHY^+] + [MY^{2-}] = [M] (1 + [H][HY] \cdot K_{HY} \cdot K_{MHY}^M + [Y] \cdot K_{MY}^M) \text{ und}$$

$$II. [Y]_t = \sum_{i=4}^0 [H_iY] + [MHY^+] + [MY^{2-}] = \alpha[Y] + [M][H][Y] \cdot K_{HY} \cdot K_{MHY}^M + [M][Y] \cdot K_{MY}^M$$

$$\text{wobei } \alpha[Y] = \sum_{i=4}^0 H_iY = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] \text{ und}$$

$$\alpha = 1 + [H] K_{HY} + [H]^2 K_{H_2Y} + [H]^3 K_{H_3Y} + [H]^4 K_{H_4Y} \quad \text{ist.}$$

I und II sind zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten $[M]$ und $[Y]$, so dass alle Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Partikeln berechnet werden können.

Die Gleichgewichtskonzentrationsverteilung aller beteiligten Partikeln sei an folgendem Beispiel veranschaulicht: (Komplexbildung mit Ca^{+2})

$$K_{CaY}^{Ca} = 3,88 \cdot 10^{10}; \quad K_{CaHY}^{Ca} = 3,23 \cdot 10^3 \quad *) \quad 48)$$

Durch eine einfache Bestimmung wurde ermittelt:

$$[Y]_t = 1,95 \cdot 10^{-2}; \quad [M]_t = 9,82 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 5,13 \quad [H^+] = 7,41 \cdot 10^{-6}$$

Rechnerisch ermittelt:

$[Ca^{+2}] \text{ (Frei)}$	$= 4,12 \cdot 10^{-5}$	$[CaY^{-2}]$	$= 9,66 \cdot 10^{-3}$
$[CaHY^{-}]$	$= 1,09 \cdot 10^{-4}$	$[H_4Y]$	$= 2,258 \cdot 10^{-8}$
$[H_3Y^{-}]$	$= 3,07 \cdot 10^{-5}$	$[H_2Y^{-2}]$	$= 8,8 \cdot 10^{-3}$
$[HY^{-3}]$	$= 8,21 \cdot 10^{-4}$	$[Y^{-4}]$	$= 6,05 \cdot 10^{-3}$

Experimentelle Ausführung.

Zur Anwendung gelangte für die Systeme mit Ca und Mg ein mit Na aufgeladenes Harz (Dowex 50). Dementsprechend wurde als Komplexbildner das Dinatriumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure verwendet. (Ein H-Austauscher wäre ungeeignet, da dabei der Komplexbildner als freie Säure H_4Y ausfallen würde.) Zur jeweiligen Konstanthaltung des pH kam Essigsäureacetatpuffer mit gleicher Na^+ und verschiedener Essigsäurekonzentration in Anwendung.

Für den Austausch mit La^{+3} wurde ein mit NH_4^+ aufgeladenes Harz und dementsprechend das Ammoniumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner und Ammoniacetat-Essigsäure als Puffer verwendet.

Innerhalb einer Versuchsreihe wurde nach Möglichkeit jeweils die gleiche Metallionenkonzentration und die gleiche Menge Komplexon III (1,3 - 2-facher Überschuss) zugegeben, und die Veränderung in den Konzentrationsverhältnissen lediglich durch eine Abstufung des pH (Veränderung der Essigsäurekonzentration bei konstanter Na^+ (NH_4^+) Konzentration) erreicht. Es gelingt so, die ionale Stärke in einem möglichst konstanten Rahmen zu halten, ohne die zugegebene Menge Austauscher variieren zu müssen. Für die Bereiche des Beladungsgrades nahe bei 1 musste auf die Zugabe von Komplexon verzichtet wer-

*) Alle ausgeführten Komplexbildungskonstanten sind - wenn nichts anderes vermerkt - gültig für 20° und 0,1 n KCl als Lösungsmittel.

den, da sich hier zu hohe Gleichgewichtskonzentrationen einstellen. Alle Austauschversuche wurden mit doppelt destilliertem Wasser ausgeführt. Nach fünf-stündigem Schütteln in 100 ccm-Flaschen mit je 100 ccm Lösung, wurden bei Zimmertemperatur nach Messung des pH an einer Glaselektrode (Beckmann pH-Meter) 50 oder 75 ccm der Lösung abpipettiert, um den nach dem Austausch vorhandenen Komplexon-Überschuss zu bestimmen. Daraus kann dann die totale Metallkonzentration ermittelt und hiernach die Konzentration an freiem Metallion berechnet werden. Der Komplexon-Überschuss kann im Falle von Ca^{+2} und Mg^{+2} durch eine Rücktitration mit einer eingestellten 0,1 m Mg^{+2} oder Zn^{+2} -Lösung unter Zuhilfenahme von Eriochromschwarz, das auch für Mg^{+2} als Indikator dienen kann, bestimmt werden. Auch in einer Ca^{+2} -Komplexonlösung kann mit Mg^{+2} der Komplexonüberschuss zurückgenommen werden, wobei die Lösung vorher wiederum mit Ammonchlorid-Ammoniak auf pH 10 gepuffert wurde, da vom Komplexbildner zuerst das Ca^{+2} und erst nachher Mg^{+2} gebunden wird, so dass beim ersten Tropfen Metallionenüberschuss der Indikator von blau nach rot umschlägt. Die so ermittelten Werte wurden zudem noch - vor allem im Gebiet extremer Beladungsgrade - durch analytische Untersuchung der Harzphase erhärtet. Zu diesem Zweck wurde das mit dest. Wasser gut abgespülte Harz während längerer Zeit mit 5 n HCl behandelt. Nach Abfiltrierung vom Harz wurde die salzsaure Lösung zur Trockene eingedampft, und das Calcium (Magnesium) mit Komplexon III titrimetrisch bestimmt. (Die Mg-Bestimmung erfolgt auf die gleiche Art wie die früher beschriebene Methode für Zn^{+2} . Zur Ca^{+2} -Ermittlung kann als Indikator Murexid verwendet werden, wobei die Metallsalzlösung mit starker Natronlauge versetzt werden muss; Farbumschlag von rot nach blauviolett; andererseits kann die Calciumbestimmung auch mit Eriochromschwarz als Indikator komplexometrisch durchgeführt werden, nur muss zur Calciumlösung ein wenig kristallisierter Mg-Komplex (Na_2MgY) zugefügt werden, da der Indikator auf Mg und nicht auf Ca anspricht, während das Aethylendiamintetraacetat das Ca stärker und deshalb vor dem Mg bindet.) Für den $\text{La}^{+3}\text{NH}_4$ -Austausch wurden ausschliesslich die La^{+3} -Konzentrationen in der Harzphase ermittelt. Das Harz wurde sorgfältig im Porzellantiegel verascht, die Asche bei 900° im Tiegelofen während 2 Stunden zu La_2O_3 , das dann durch Wägung bestimmt wurde, verglüht. (Das nur mit Ammonium beladene Harz ergibt keinen Aschenrückstand.) Einzelne Punkte von Austauschkurven vom Typus der Figur 8 wurden zum Teil in Gegenwart von Komplexbildnern, zum Teil ohne Komplexbildner bestimmt. Die so erhaltenen Werte geben eine übereinstimmende Kurve, d.h. die in Betracht gezogene einfache Beziehung zwischen Komplexbildungsgleichgewicht und Austauschgleichgewicht ist zutreffend. Für die Ergebnisse der drei Tabellen (3, 4, 5) wurden wiederum drei Gleichgewichtskonstanten ermittelt, die in Analogie zu den Gleichungen (10b, 9c und 17b) wie folgt definiert sind:

$$17 \text{ c)} \quad \frac{x_{\text{MeR}}}{2(1-x_{\text{MeR}})} \cdot \frac{(c_{\text{Na}^+_{\text{L}}})^2}{c_{\text{MeL}}} = K_2 ; \quad \frac{x_{\text{LaR}}}{3(1-x_{\text{LaR}})} \cdot \frac{(c_{\text{NH}_4})^3}{c_{\text{LaL}}} = K_2 \quad (17 \text{ d})$$

$$10 \text{ c)} \quad \frac{x_{\text{MeR}}}{(1-x_{\text{MeR}})^2} \cdot \frac{(c_{\text{NaL}})^2}{c_{\text{MeL}}} = K_3 ; \quad \frac{x_{\text{LaR}}}{(1-x_{\text{LaR}})^3} \cdot \frac{(c_{\text{NH}_4})^3}{c_{\text{LaL}}} = K_3 \quad (10 \text{ d})$$

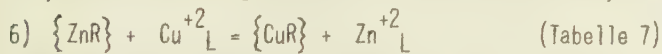
$$9 \text{ d)} \quad \frac{x_{\text{MeR}}}{(1-x_{\text{MeR}})^2} \cdot \frac{(c_{\text{NaL}})^2}{c_{\text{MeL}}} = K_4 ; \quad \frac{x_{\text{LaR}}}{(1-x_{\text{LaR}})^3} \cdot \frac{(c_{\text{NH}_4})^3}{c_{\text{LaL}}} = K_4 \quad (9 \text{ e})$$

Für alle drei Versuchsreihen (Tabellen 3, 4 und 5) erhält man eine weitgehend entsprechende Veränderlichkeit der drei Konstanten.

Die Konstante K_2 (Gleichung 17), die die Resultate der Tabelle 2a noch recht befriedigend zu beschreiben in der Lage war, versagt hier vollkommen. Für alle drei Systeme erweist sich das Massenwirkungsgesetz nach Gleichung 10 am besten als konstant. Lediglich im Bereiche hoher Beladungsgrade ergeben sich für K_3 unbefriedigende Werte. (Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass sich bei extremen Beladungsgraden die experimentellen Fehler in einer besonders starken Verfälschung der Konstanten bemerkbar machen. Die Resultate aller drei Versuchsreihen sind in den Figuren 10, 11 und 12 graphisch dargestellt, indem der Beladungsgrad gegen den negativen Logarithmus der Metallionenkonzentration (pMe) aufgetragen ist. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (10) berechnet. Die Figuren zeigen, dass mit Hilfe dieser Gleichung die Gleichgewichtsverteilung zwischen Austauscher und Lösung recht zutreffend beschrieben werden kann, und dass die Konstante K_3 eine bequeme Grösse zur Charakterisierung eines solchen Austauscherharzes ist. Einige weitere Gleichgewichtssysteme sind in etwas weniger umfangreichem Masse untersucht worden. (Tabellen 5 - 9) (Die aufgeführten Konstanten entsprechen Gleichung 10)

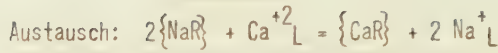


Die Austauschkonstanten zeigen, dass Na^+ etwas stärker adsorbiert wird, als das Wasserstoffion. Die Konstante für den Austausch mit Dowex ($K_{(\text{HR} \rightleftharpoons \text{NaR})} = 1,38$) ist ein wenig höher als mit Amberlite ($K = 1,23$).



Zink wird fast gleich stark adsorbiert wie Kupfer. ($K_{(\text{ZnR} \rightleftharpoons \text{CuR})} = 1,11$). Wie es erwartet war, erhält man für gleich-valente Systeme eine bedeutend bessere Konstanz des Massenwirkungsproduktes als für heterovalente.

Tabelle 3



Harz: Dowex 50 (0,3 g)

Kapazität für die ganze Versuchsreihe je $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Ca}^{+2}$

$[\text{Na}^{+}] = \text{konst.} = 8 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Y}]_{\text{t}} (\sum \text{aller Partikel mit Y}) = 1,95 \cdot 10^{-2}$

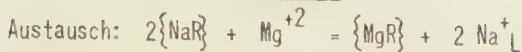
Lösungsvolumen = 100 ccm

Komplexbildungskonstanten: $K_{\text{CaY}}^{\text{Ca}} = 3,88 \cdot 10^{10}$, $K_{\text{CaHY}}^{\text{Ca}} = 3,23 \cdot 10^3$ 48)

($\mu = 0,1$)

Beladungs- grad $X_{\{\text{CaR}\}}$	$c_{\text{Ca}^{+2}_{\text{L}}}$ total $\cdot 10^3$	pH	$c_{\text{Ca}^{+2}_{\text{L}}}$ (frei)	$n_{\{\text{Ca}^{+2}_{\text{R}}\}}$ $\cdot 10^4$	K_2 (Glei- chung 17c)	K_3 (Glei- chung 10c)	K_4 (Glei- chung 9d)
0,0487	9,82	5,13	$4,07 \cdot 10^{-5}$	0,40	4,02	8,5	4,14
0,0875	9,50	4,93	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,72	3,41	7,5	3,56
0,107	9,34	4,90	$1,135 \cdot 10^{-4}$	0,88	3,38	7,05	3,59
0,104	9,365	4,90	$1,138 \cdot 10^{-4}$	0,855	3,27	7,32	3,48
0,224	8,38	4,60	$3,135 \cdot 10^{-4}$	1,84	2,95	7,60	3,27
0,285	7,88	4,47	$4,65 \cdot 10^{-4}$	2,34	2,74	7,65	3,30
0,40	6,94	4,27	$8,52 \cdot 10^{-4}$	3,28	2,52	8,35	3,34
0,515	6,00	4,02	$1,665 \cdot 10^{-3}$	4,22	2,04	8,38	3,11
0,649	4,90	3,73	$2,44 \cdot 10^{-3}$	5,32	2,42	13,85	4,66
0,700	4,48	3,33	$4,06 \cdot 10^{-3}$	5,74	1,83	12,23	3,99
0,768		4,0	$5,13 \cdot 10^{-3}$	6,30	2,06	17,72	5,5
0,865		4,0	$1,06 \cdot 10^{-3}$	7,09	1,94	28,8	8,07
0,906		4,0	$2,322 \cdot 10^{-2}$	7,43	1,325	28,1	7,8
0,918		4,0	$3,836 \cdot 10^{-2}$	7,54	0,933	22,8	6,60
0,930		4,0	$6,32 \cdot 10^{-2}$	7,63	0,673	19,2	5,3

Tabelle 4



Harz: Dowex 50 (0,3 g)

Kapazität für die ganze Versuchsreihe: je $8,2 \cdot 10^{-4}$ Mol Mg^{+2} ;

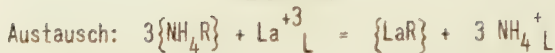
$[\text{Na}^+]_L \approx \text{konst.} = 8,0 \cdot 10^{-2} [\text{Y}]_t$ (Σ = Summe aller Partikel mit Y) = $1,95 \cdot 10^{-2}$

Lösungsvolumen = 100 ccm

Komplexbildungskonstanten: $K_{\text{MgY}}^{\text{Mg}} = 4,9 \cdot 10^8$, $K_{\text{MgHY}}^{\text{Mg}} = 1,9 \cdot 10^2$ ($\mu = 0,1$) ⁴⁸⁾

Beladungs- grad $X_{\{\text{MgR}\}}$	$c_{\text{Mg}_L}^{+2}$ total $\cdot 10^3$	$c_{\text{Mg}_L}^{+2}$ (frei)	pH	$n_{\{\text{Mg}^{+2}\text{R}\}}$	K_2 (17 c)	K_3 (10 c)	K_4 (9 d)
-	10,16	$2,17 \cdot 10^{-6}$	7,25	0	-	-	-
0,017	10,02	$1,73 \cdot 10^{-5}$	6,52	0,14	3,20	6,42	2,78
0,024	9,96	$1,89 \cdot 10^{-5}$	6,47	0,20	4,16	8,5	4,28
0,049	9,76	$1,42 \cdot 10^{-4}$	5,87	0,40	1,17	2,46	1,185
0,043	9,80	$1,43 \cdot 10^{-4}$	5,87	0,36	1,005	2,10	1,055
0,0585	9,68	$1,95 \cdot 10^{-4}$	5,77	0,48	1,02	2,15	1,05
0,110	9,26	$3,49 \cdot 10^{-4}$	5,62	0,90	1,13	2,54	1,19
0,174	8,735	$7,66 \cdot 10^{-4}$	5,54	1,425	0,882	2,14	0,973
0,227	8,30	$1,01 \cdot 10^{-3}$	5,29	1,86	0,93	2,94	1,07
0,363	7,18	$2,06 \cdot 10^{-3}$	5,02	2,98	0,885	2,76	1,13
0,422	6,70	$2,995 \cdot 10^{-3}$	4,85	3,46	0,783	2,70	1,075
0,44	6,56	$4,075 \cdot 10^{-3}$	4,68	3,60	0,62	2,2	0,86
0,455	6,44	$4,76 \cdot 10^{-3}$	4,58	3,72	0,562	2,06	0,79
0,50	6,06	$5,08 \cdot 10^{-3}$	4,395	4,10	0,63	2,52	0,943
0,53	5,82	$5,56 \cdot 10^{-3}$	4,03	4,34	0,65	2,75	1,01
0,616		$6,82 \cdot 10^{-3}$	4,0	5,05	0,752	4,0	1,35
0,668		$9,36 \cdot 10^{-3}$	4,0	5,47	0,686	4,1	1,368
0,786		$1,8254 \cdot 10^{-2}$	4,0	6,446	0,635	6,0	1,8
0,852		$4,25 \cdot 10^{-2}$	4,0	6,98	0,433	5,83	1,52
0,910		$7,144 \cdot 10^{-2}$	4,0	7,46	0,452	10,0	1,95

Tabelle 5



Harz: Dowex 50 (0,3 g) Lösungsvolumen = 100 ccm

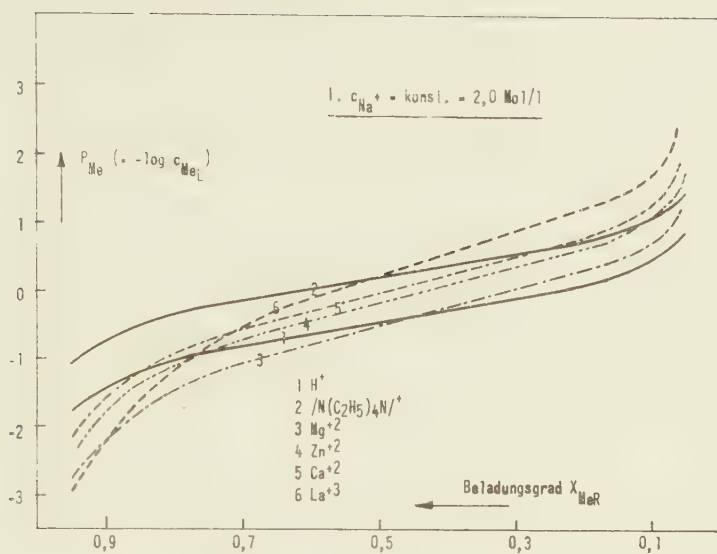
Kapazität je $6,6 \cdot 10^{-4}$ Mol La^{+3}

$[\text{NH}_4^{+}] \approx \text{konst.} = 8,0 - 9,98 \cdot 10^{-3}$

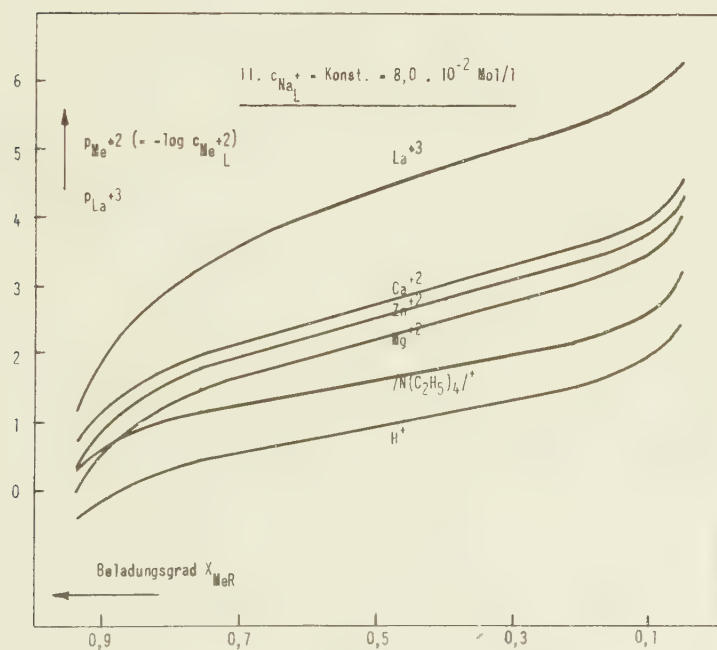
$[\text{Y}]_{\text{t}} = (\text{Summe aller Partikel mit Y}) = 1,332 \cdot 10^{-2}$

Komplexbildungskonstante: $K_{\text{LaY}}^{\text{La}} = 2,5 \cdot 10^{15}$ (44)

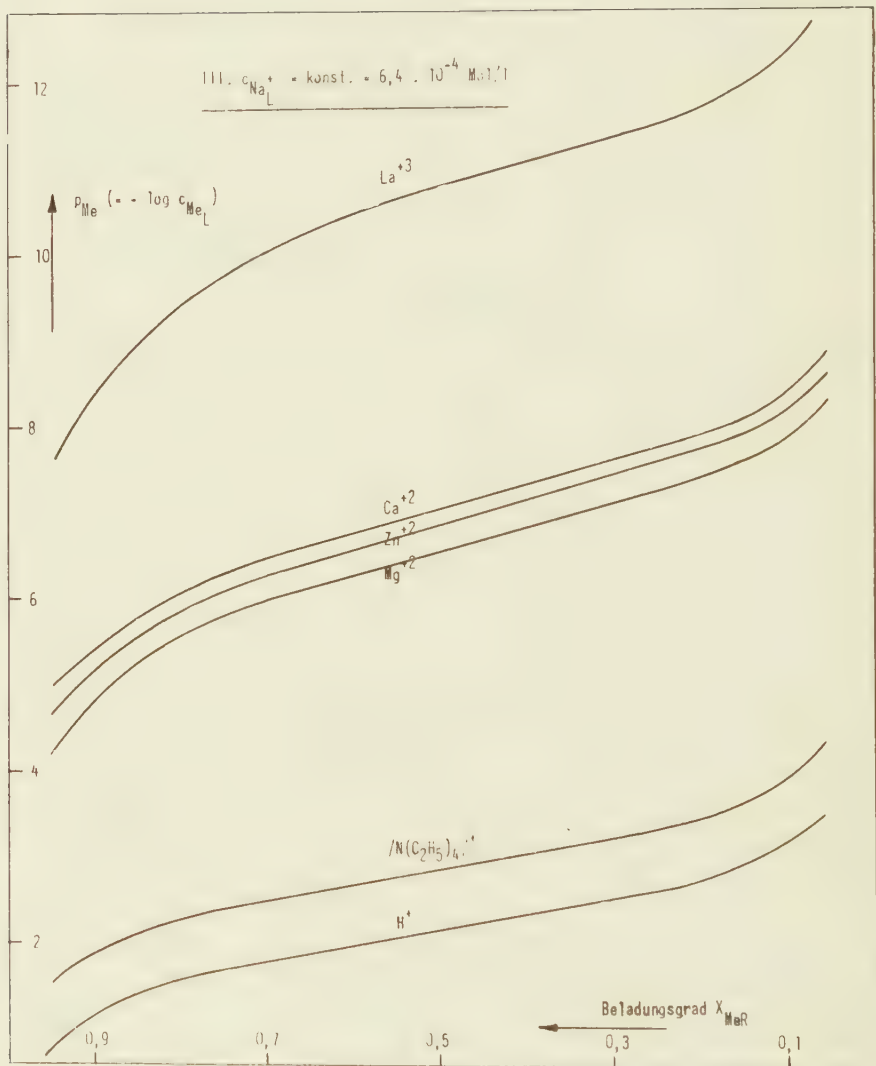
Beladungs- grad $X_{\{\text{LaR}\}}$	$c_{\text{La}^{+3}_{\text{L}}}$ total $\cdot 10^3$	$c_{\text{La}^{+3}_{\text{L}}}$ (frei)	$c_{\text{NH}_4^{+}_{\text{L}}}$ $\cdot 10^2$	pH	$n_{\{\text{La}^{+3}_{\text{R}}\}}$ $\cdot 10^4$	K_2 (17 d)	K_3 (10 d)	K_4 (9 e)
0,0418	12,724	$2,06 \cdot 10^{-7}$	8,083	4,57	0,276	56	122	38,2
0,0867	12,43	$4,72 \cdot 10^{-7}$	8,172	4,25	0,572	55	131	38,8
0,107	12,293	$9,72 \cdot 10^{-7}$	8,22	4,07	0,707	34,1	86	24,5
0,145	12,044	$2,345 \cdot 10^{-6}$	8,278	3,83	0,956	20,6	56,5	15,5
0,2275	11,51	$4,30 \cdot 10^{-6}$	8,447	3,61	1,49	20,5	68,8	16,2
0,2365	11,44	$4,14 \cdot 10^{-6}$	8,469	3,62	1,56	21,5	73,0	18,6
0,247	11,37	$5,57 \cdot 10^{-6}$	8,49	3,55	1,63	18,15	63,8	14,8
0,259	11,295	$6,16 \cdot 10^{-6}$	8,512	3,52	1,705	17,55	63,6	14,5
0,295	11,2075	$9,33 \cdot 10^{-6}$	8,564	3,41	1,945	14,0	55,5	12,25
0,305	10,99	$9,0 \cdot 10^{-6}$	8,603	3,41	2,01	15,5	64,5	13,6
0,351	10,694	$1,42 \cdot 10^{-5}$	8,693	3,29	2,306	12,5	59,2	12,0
0,370	10,36	$1,24 \cdot 10^{-5}$	8,73	3,29	2,44	15,7	79,5	14,9
0,642	9,04	$3,95 \cdot 10^{-4}$	9,18	4,92	3,96	(1,76)	(27,5)	(2,5)
0,702	11,62	$5,5 \cdot 10^{-4}$	9,39	2,71	4,63	1,78	40	3,95
0,806	-	$2,51 \cdot 10^{-3}$	9,59	3,7	5,31	0,732	39	2,82
0,87	-	$7,26 \cdot 10^{-3}$	9,73	3,75	5,74	0,428	50,6	3,0
0,935	-	$5,63 \cdot 10^{-2}$	9,85	3,7	6,17	0,124	57,8	2,65



FIGUR 13



FIGUR 14



FIGUR 15

Tabelle 6

Experim. Uebers.: $\{HR\} + Na^+L = \{NaR\} + H^+L$; Vol. = 100 ccm

Belad'g grad	Kapazität der zur Anwendung gelangenden Harzmenge Mol. 10^4 abs.	c_{Na^+L}	c_{H^+L}	Adsorbierte Mole absolut		$K = \frac{n_{Na^+R} c_{H^+L}}{n_{H^+R} c_{Na^+L}}$
x_{Na^+R}		Mol. 10^3 / lit.		n_{H^+R}	n_{Na^+R}	
I. Verwendetes Harz: Amberlite IR 100				$K_m = 1,23 \pm 0,09$		
0,255	8,71	0,59	2,22	6,49	2,22	1,285
0,553	5,53	3,32	3,06	2,47	3,06	1,145
0,581	5,13	3,40	2,98	2,15	2,98	1,21
0,625	4,35	3,66	2,72	1,63	2,72	1,25
0,647	4,07	3,75	2,63	1,44	2,63	1,27
II. Verwendetes Harz: Dowex 50				$K_m = 1,36 \pm 0,08$		
0,374	18,95	2,92	7,08	11,87	7,08	1,44
0,407	16,10	3,43	6,57	9,53	6,57	1,315
0,437	14,55	3,64	6,36	8,19	6,36	1,36
0,607	7,60	5,39	4,61	2,92	4,61	1,35

Tabelle 7

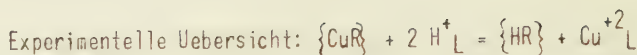
Experim. Uebers.: $\{ZnR\} + Cu^{+2}L = \{CuR\} + Zn^{+2}L$

Verwendetes Harz: Amberlite IR 100

Volumen: 100 ccm

Belad'g grad $x_{Cu^{+2}R}$	Kapaz. der an- gew. Harzmenge Mol. 10^4 absol.	$c_{Cu^{+2}L}$	$c_{Zn^{+2}L}$	Adsorbierte Mole absolut		$K = \frac{n_{CuR} c_{ZnL}}{n_{ZnR} c_{CuL}}$
		Mol. 10^3 / lit.		$n_{Zn^{+2}R}$	$n_{Cu^{+2}R}$	
0,237	31,65	2,00	7,50	7,50	24,15	1,16
0,252	44,05	3,12	11,1	11,1	32,95	1,19
0,300	34,28	3,95	10,3	10,3	23,98	1,12
0,414	28,75	7,1	11,9	11,9	16,85	1,18
0,471	27,18	11,0	12,8	12,8	14,32	1,04
0,523	24,3	12,16	12,7	12,7	11,6	1,14
0,593	17,7	14,70	10,50	10,5	7,2	1,04
0,742	18,2	34,0	13,5	13,5	4,7	1,14
0,796	13,65	36,65	10,85	10,85	2,80	1,15
0,807	12,6	37,35	10,15	10,15	2,45	1,125
0,857	8,12	40,45	6,95	6,95	1,17	1,02
$K_m = 1,11 \pm 0,09$						

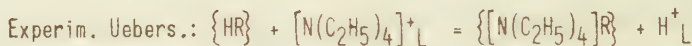
Tabelle 8



Verwendetes Harz: Amberlite IR 100, Volumen: 100 ccm.

Belad'g grad $X_{\{\text{CuR}\}}$	Kapaz. der an- gew. Harzmenge Mol. 10^4 absol.	$c_{\text{Cu}^{+2}_{\text{L}}}$ $c_{\text{H}^+_{\text{L}}}$ Mol. 10^3 /lit.		Adsorbierte Mole absolut $\cdot 10^4$ $n_{\{\text{CuR}\}}$ $n_{\{\text{HR}\}}$		$K = \frac{(1-X_{\text{Cu}})^2}{X_{\text{Cu}}}$ $\frac{c_{\text{Cu}}}{(c_{\text{H}^+})^2}$ $\frac{1}{\text{L}}$
0,42	12,76	0,37	64,3	2,68	7,4	0,0717
0,472	17,20	0,457	64,2	4,03	9,14	0,0663
0,50	21,20	0,53	63,94	5,30	10,6	0,065
0,523	26,45	0,63	63,7	6,925	12,6	0,0675
0,562	34,20	0,75	63,5	9,6	15,0	0,0642
$K_m = 0,067 \pm 0,004$						

Tabelle 9

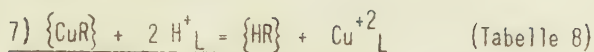


Volumen: 100 ccm

$$K = \frac{n_{\text{TR}}}{n_{\text{HR}}} \frac{c_{\text{H}^+_{\text{L}}}}{c_{\text{L}}}$$

Belad'gs- grad $X_{\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{R}\}}$	Kapaz. der an- gew. Harzmenge Mol. 10^4 absol.	$\text{C}_{\text{H}^+ \text{ L}}$	$\text{C}_{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+ \text{ L}}$	Adsorbierte Mole absolut $\cdot 10^4$ $n_{\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{R}\}}$ $n_{\{\text{HR}\}}$	K
a) Amberlite IR 100					
0,90	3,86	3,47	6,33	3,47	0,39 4,86
0,84	5,66	4,76	5,04	4,76	0,90 5,0
0,778	7,21	5,61	4,29	5,61	1,60 4,6
0,646	10,73	6,95	2,85	6,95	3,78 4,5
b) Dowex 50					
0,696	8,64	6,02	2,78	6,02	2,62 4,96
0,666	9,34	6,21	2,59	6,21	3,13 4,77

Anhand des Systems



kann nun ermessen werden, inwiefern solche Austauschgleichgewichte rechnerisch miteinander kombiniert werden können, da nun die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 1, 6, und 7 ($HR \rightleftharpoons ZnR \rightleftharpoons CuR \rightleftharpoons HR$) miteinander verglichen werden können. So muss z.B. gelten:

$$K_{(HR \rightleftharpoons ZnR)} \cdot K_{(CuR \rightleftharpoons HR)} = K_{(CuR \rightleftharpoons ZnR)}$$

Da $K_{(HR \rightleftharpoons ZnR)} = 13,51$ ($0,39 < X_{ZnR} < 0,57$) und $K_{(CuR \rightleftharpoons HR)} = 0,067$ ($0,42 < X_{CuR} < 0,56$) erhält man so für $K_{(ZnR \rightleftharpoons CuR)} = 1,10$, was mit dem experimentellen Wert ($1,11 \pm 0,09$) gut übereinstimmt.

8) Austausch mit Tetraäthylammoniumionen. ($=T^+$) (Tabelle 9)

Die Untersuchung dieses Gleichgewichtes sollte die früher (bei der potentiometrischen Titration von H-Harz mit Tetraäthylammoniumhydroxyd) gemachten Feststellungen über die besonders grosse Haftfestigkeit und die kleine Austauschgeschwindigkeit mit diesem Ion bestätigen. Es wurden folgende Austauschkonstanten erhalten:

$$\text{Amberlite IR 100} \quad K_{(HR \rightleftharpoons TR)} = 4,7 (\pm 0,25),$$

$$\text{Dowex 50} \quad K_{(HR \rightleftharpoons TR)} = 4,8 (\pm 0,20).$$

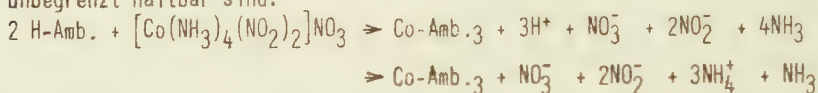
Diese Konstanten zeigen, dass das Harz das Tetraäthylammoniumion vor dem Wasserstoffion stark bevorzugt. Das Gleichgewicht stellt sich aber ausserordentlich langsam ein, was sich auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate für K sehr ungünstig auswirkt. Zur Erreichung des Gleichgewichts wurde während vier Tagen geschüttelt. Es wird damit bestätigt, dass die Grösse des Kations sowohl in bezug auf die Haftfestigkeit der Ionen als auch der Austauschgeschwindigkeit von grosser Wichtigkeit ist.

9) Austausch mit anorganischen Komplexsalzen.

Im Zusammenhang mit der Frage nach den Beziehungen zwischen Haftfestigkeit und Grösse des Ions, war es eine interessante Aufgabe, Austauschversuche mit anorganischen Komplexsalzen auszuführen. Das eine Mal wurde ein einfach positiv geladener Kobaltkomplex mit H-Amberlite, das andere Mal ein zweifach geladener Kobaltkomplex mit Ca-Amberlite ausgetauscht. Bei beiden Messreihen zeigte sich, dass dabei der anorganische Komplex am Harz zersetzt wird.

a. Austausch mit H-Amberlite mit $\text{Co}[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$.

Der Komplex wurde dargestellt nach Zschr. f. anorg. Chemie 5/162 (1894) und 17/473 (1898)⁵²⁾ und zwei Mal aus essigsauerm Passer umkristallisiert. Vorerst wurde in mehreren Fläschchen je die gleiche Menge H-Harz mit 100 ccm einer 0,01 m Komplexsalzlösung beschickt, um zu sehen, wie lange man zuwarten muss, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Von Zeit zu Zeit wurde die H^+ -Konzentration durch Titration mit NaOH an der Glaselektrode ermittelt. Die H^+ -Konzentration war nach einem Tag $1,36 \cdot 10^{-3}$, nach zwei Tagen $1,44 \cdot 10^{-3}$, nach drei Tagen $8 \cdot 10^{-4}$, nach vier Tagen $1 \cdot 10^{-5}$ und nach zehn Tagen war die Lösung stark trüb und leicht alkalisch. Das Komplexsalz ist also durch die Gegenwart des Austauschers zersetzt worden, während seine Lösungen sonst fast unbegrenzt haltbar sind:



Das Harz wurde nach dem Versuch in der Wärme mit Komplexon III behandelt, wobei Kobalt als Kobalt(III)äthylendiamintetraacetat (erkennbar an der tief violetten Farbe) in Lösung ging.

b. Austausch Ca-Amberlite mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$.

Dieser Versuch wurde genau so angesetzt wie der Versuch a. Es hatte sich dabei ein pH-Wert von etwa 5 eingestellt, der über mehrere Stunden konstant blieb. Nach eintägigem Schütteln ergab die Analyse, dass, obschon das Verhältnis der Konzentration von Kompl^{+2} zu Ca^{+2} in der Lösung um mehr als das 10-fache variiert wurde, der Äquivalentenbruch $X_{\text{Kompl}^{+2}}$ fast konstant blieb (0,25), d.h. dass nur etwa ein Viertel des Calciums des Harzes ausgetauscht worden war. Später ausgeführte Experimente bestätigen dann aber die Vermutung, dass nach einem Tag noch kein wirklicher Gleichgewichtszustand erreicht worden sei. Ein neuer Ansatz wurde länger geschüttelt (5 Tage). Dabei stieg aber der pH-Wert an, weil auch hier das Komplexsalz durch das Harz katalytisch zersetzt wurde. Es scheint, dass dieser Kobaltkomplex vorgängig des Zerfalls sehr stark adsorbiert wird. Es wurde versucht, den vom Austauscher adsorbierten Kobaltkomplex mit Komplexon III wieder aus dem Harz herauszulösen und quantitativ durch Ermittlung des Cl^- -Gehaltes zu bestimmen. Es konnte wohl Cl^- nachgewiesen werden, jedoch lediglich ca. 50% der erforderlichen Menge.

(Die Konzentration des Kobaltkomplexes wurde durch Bestimmung des NH_3 -Gehaltes - Destillation aus alkalischer Lösung nach Zersetzung mit Na_2S - ermittelt)

D. ANWENDUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN ZUR ANALYTISCHEN TRENNUNG VON KATIONEN

1. Allgemeine Einleitung

Hauptsächlich während den letzten Jahren sind mit Hilfe von Austauschern neue Methoden zur präparativ-analytischen Trennung und Konzentrierung von Kationen, insbesondere von denjenigen der seltenen Erden, entwickelt worden. Der Ionenaustauschprozess ist diejenige Operation für Ionen, die in der Molekülchemie (organische Chemie) ihr Analogon in der fraktionierten Destillation und Extraktion hat.

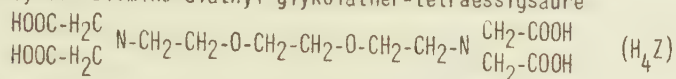
In den Vereinigten Staaten begannen Laboratorien im Jahre 1945 im Auftrage der Atomenergiekommission (Manhattan- und Plutoniumprojekt) mit der Entwicklung von Ionenaustauschprozessen zur Trennung von seltenen Erden und anderer Elemente mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Weil beim Fissionprozess Isotope der seltenen Erden entstehen, war es wünschenswert, für diese Metalle Trennmethoden auszuarbeiten, um diese seltenen Erden in grösseren Quantitäten und in hervorragender Reinheit darstellen zu können, was nach den alten Methoden - fraktionierte Kristallisation etc. - lediglich unbefriedigend und nur mit zeitraubenden Arbeitsmethoden gelingt.

Das allgemeine schematische Prinzip dieser erfolgreichen Methoden beruht darauf, dass vorerst die zu trennenden Kationen an ein Kationenaustauscherharz, das mit NH_4^+ oder H^+ aufgeladen und in einer Säule gelagert ist, adsorbiert werden. Mit Hilfe von Komplexbildnern, vornehmlich Zitronensäure und Weinsäure, werden die einzelnen Kationen, ähnlich der Elution beim chromatographischen Verfahren, selektiv ausgewaschen, indem man einerseits die allerdings geringen Unterschiede in den Haftfestigkeiten (Austauschgleichgewichtskonstanten), andererseits die Unterschiede in der Komplexbildungstendenz (Komplexbildungskonstanten) ausnützt. Da bei sauren Komplexbildnern (wie Zitronensäure etc.) die Komplexbildungstendenz in sehr starkem Masse vom pH abhängig ist, hat man es in der Hand, durch eine kontinuierlich abstufige Veränderung des pH der Waschlösung (bei der Zitronensäure z.B. kann das durch Zugabe verschiedener Mengen NH_3 geschehen) im Eluat eine erhebliche Fraktionierung des entsprechenden Kationengemisches zu erreichen. Die auf diese Art erreichten Trennungen sind nicht quantitativ, aber es wurden ohne weiteres Ausbeuten bis zu 80% und mehr an den reinen seltenen Erdmetallen erreicht. Durch mehrmalige Wiederholung des Prozesses konnte die Ausbeute sogar bis auf 98% gesteigert werden. Es sei hier vor allem auf die Arbeiten von Boyd,

Schubert u. Adamson ¹⁷⁾, Ketelle u. Boyd ³⁶⁾, Tompkins u. Mayer ³⁷⁾, Harris u. Tompkins, Spedding u.a. ³⁹⁾ verwiesen.

Es war nun eine interessante Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit es möglich sei, durch eine ähnliche Methodik der Kombination von Ionenaustausch und Komplexbildung einige in der analytischen Praxis häufig vorkommende Kationentrennungen auf einfache Art quantitativ auszuführen. Für eine einfache analytische Trenn- und Bestimmungsmethode dürfte sich das Prinzip der "selektiven Eluierung" mit Komplexbildnern allerdings weniger eignen, da es in experimenteller Hinsicht mit einigen Komplikationen verbunden ist. (Man würde z.B. zur Erreichung einer 100%igen Fraktionierung relativ voluminöse Mengen Eluierungsmittel brauchen. Ferner benötigt man eine Endpunktsindikation, damit man erkennen kann, wann die eine Fraktion quantitativ ausgewaschen ist. usw) Es erscheint hingegen einleuchtend, dass an Stelle der fraktionierten Auswaschung eine "selektive Adsorption" in dem Sinne, dass das eine Kation ungehindert (komplexgebunden) die mit Harz gefüllte Säule durchlaufen kann, während das andere Kation quantitativ am Austauscher adsorbiert wird und nachher separat (mit Säure oder Komplexbildner) ausgewaschen werden kann, erfolgversprechender ist. Allerdings stellt die Methode einer selektiven Adsorption an die Eigenschaften der zur Anwendung gelangenden Austauscher und Komplexbildner einschränkendere und erhöhte Anforderungen, als bei einer fraktionierten Eluierung. So erweist es sich als wünschenswert, dass der Austauscher nur eine funktionelle Gruppe enthält (Dowex 50). Ein monofunktionaler Austauscher hat den Vorteil, dass er sich über einen weiten pH-Bereich in seinen Austauscheigenschaften als konstant erweist. Ferner ist es wünschenswert, einen Austauscher zu verwenden, der über folgende Eigenschaften verfügt: Hohe Kapazität, grosse Unterschiede in den Haftfestigkeiten der verschiedenen Ionen, leichte Regenerierbarkeit, der Ionenaustausch muss möglichst schnell vor sich gehen; mechanische Eigenschaften, die schnelles Durchfliessenlassen von Lösungen ohne Kanalbildung ermöglichen. Die allgemeinen Erfordernisse, die an den Komplexbildner gestellt sind, gehen dahin, dass zur selektiven Adsorption vor allem ein grösseres Komplexbildungsvermögen nötig ist, als es die Komplexbildner wie Zitronensäure, Weinsäure etc. aufweisen. Sie müssen möglichst spezifische Unterschiede in der Komplexbildungstendenz zu den verschiedenen Kationen zeigen. Um diese Unterschiede zu vergrössern, ist es von Bedeutung, dass die Komplexbildungstendenz in einem zureichenden Masse vom pH abhängig ist. Ferner dürfen die zur Anwendung gelangenden Komplexbildner die sich an die Trennungen anschliessenden analytischen Bestimmungen nicht erschweren. Es lag deshalb nahe, für unsere Untersuchungen die Komplexone in Betracht zu ziehen, da sie in weitgehendstem Masse die für die vorgesehenen Zwecke erforderlichen Anforderungen zu erfüllen scheinen. Die

Komplexbildner, die zur Anwendung gelangten, waren die Aethylendiamintetraessigsäure (das Dinatriumsalz ist als Komplexon III im Handel erhältlich) und Glydim: Diamino-diäthyl-glykoläther-tetraessigsäure



Inwiefern lassen sich nun unsere Gleichgewichtsuntersuchungen zu Aussagen über analytische Säulenoperationen verwerten? Man kann nicht erwarten, dass sich bei diesen "dynamischen" Prozessen, besonders bei relativ hohen Durchflussgeschwindigkeiten stationäre Gleichgewichte einstellen, da zur Einstellung des Gleichgewichtes etwa eine Stunde erforderlich ist. Allerdings haben die Titrationsversuche gezeigt, dass in sehr kurzer Zeit (2-3 Min.) der Gleichgewichtszustand bis auf etwa 80% erreicht wird. Es ist deshalb sicher zulässig, die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen zu einer halbquantitativen Beschreibung der Säulenoperationen herbeizuziehen. In den Figuren 13, 14, 15 sind zur Veranschaulichung der Verhältnisse die Gleichgewichtskonzentrationen von H^+ , Et_4N^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} und La^{+3} bei Gegenwart einer konstant bleibenden Na^+ -Konzentration dargestellt.

Zur Berechnung der Kurven wurde Gleichung (10) verwendet, wobei für K auf Grund der früheren Ergebnisse folgende Werte eingesetzt wurden:

$$K_{\text{H} \rightleftharpoons \text{Na}} = 0,736, \quad K_{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] \rightleftharpoons \text{Na}} = 3,55, \quad K_{\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Na}} = 2,56, \quad K_{\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Na}} = 6,63,$$

$K_{\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}} = 8,1$ und $K_{\text{La} \rightleftharpoons \text{Na}} = 60,0$. Die Figuren zeigen, dass die Unterschiede in den Adsorptionsaffinitäten gleichwertiger Ionen klein sind im Vergleich zu den Differenzen in den Haftfestigkeiten verschiedenwertiger Ionen. Man bekommt daraus einen Anhaltspunkt, in welcher Größenordnung die Ionenkonzentrationen sein müssen, damit die entsprechenden Ionen vom Harz überhaupt nicht mehr adsorbiert werden. Ferner deuten die Kurven an, wie bei der Adsorption von Metallionen sich die Grenzflächen zwischen beladenem und unbeladenem Austauscher bei verschiedenen Fremdsalzkonzentrationen ausbilden. Aus den Figuren geht eindeutig hervor, dass je verdünnter die Lösung ist, desto stärker ein höherwertiges Ion gegenüber weniger hoch geladenen bevorzugt wird. Je konzentrierter die Lösung wird, desto kleiner werden die Unterschiede in der Adsorption. Figur 13 zeigt, dass in einer Na^+ -Konzentration von 2 Mol/l bei einem Beladungsgrad nahe bei 1 das Wasserstoffion stärker adsorbiert wird als das Lanthan. Darum ist es auch möglich, mit einer konzentrierten Säure oder NaCl-Lösung höherwertige Ionen aus dem Austauscher zu verdrängen. Die Kurven der Figur 15 veranschaulichen aber auch, dass der quantitative Auswaschprozess mit Hilfe von Fremdionen bis zur Beladung 0 mit Schwierigkeiten verbunden sein kann, da in der Nähe des Beladungsgrades 0 die Adsorptions-

verteilung eher wieder zu Gunsten der höherwertigen Ionen verschoben ist. Auf Grund der angestellten Erwägungen ergibt sich: Die Unterschiede zwischen den Haftfestigkeiten gleichwertiger Ionen sind nicht sehr ausgeprägt, so dass zur Trennung vornehmlich die Differenzen im Komplexbildungsvermögen ausgenützt werden müssen. Diejenige Konzentration bei der die entsprechenden Ionen gerade nicht mehr vom Austauscher adsorbiert werden, ist in ausserordentlich starkem Masse von der Konzentration an Fremdionen abhängig. Es erweist sich als vorteilhaft, bei Adsorptionen mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die quantitative Eluierung durch 1-wertige Ionen ist besonders bei dreiwertigen Ionen mit Schwierigkeiten verbunden.

2. Apparatur

Es wurden mehrere gleichdimensionierte Glasrohre verwendet, die einen Durchmesser von 1 cm und eine Höhe von 15 bis 25 cm hatten. Die Säulen wurden mit je 8 g Na-Dowex (Maximale Totalkapazität = ca. 1/30 Val.) ca. 8 cm hoch beschickt (Figur 16). Das Harz wurde dabei zwischen zwei Glaswollpfropfen eingebettet. Die Zufuhr der Flüssigkeit geschah durch einen Tropftrichter. An dem untern Teil der Säule ist ein engeres Glasrohr angeschmolzen, das mit einem Glashahnen zur Regulierung der Durchflussgeschwindigkeit versehen ist. Beim Durchfliessenlassen von Lösungen wurde der Flüssigkeitsspiegel immer einige cm oberhalb der Austauschschicht gehalten. Auch bei Nichtgebrauch waren die Säulen immer mit dest. Wasser beschickt. (Der Glaswollepfropfen über dem Harzbett verhinderte weitgehend ein ungewolltes Ausfliessen der Lösungen. Es soll nach Möglichkeit vermieden werden, Luft in die Austauscherschicht eindringen zu lassen, da dadurch eine Kanalbildung in der Filterschicht verursacht werden kann.) Der Widerstand der Adsorptionssäule gegenüber der Flüssigkeitsströmung ist bei einer so kleinen Säule gering. Dowex 50 besteht aus grössenmässig ziemlich einheitlichen kugeligen Teilchen, was sich zur Verwendung in Adsorptionsschichten in bezug auf die Strömungsverhältnisse der durchfliessenden Flüssigkeit als günstig erweist. Das Volumen der Austauscherschicht bleibt nicht konstant. Es ist von mehreren Faktoren abhängig, aber hauptsächlich von der ionalen Stärke der Lösung, welche mit dem Harz in Berührung steht. Es lässt sich vielleicht damit erklären, dass der Austauscher gelartig ist, so dass bei der Zunahme der ionalen Stärke das Gelwasser abnimmt.

3. Durchflussgeschwindigkeit.

Um zwei- oder dreiwertige Ionen zu adsorbieren, hat sich bei den oben erwähnten Säulendimensionen eine Durchflussgeschwindigkeit von ca. 10 ccm pro Minute für eine ca. 10^{-3} normale Lösung als praktisch erwiesen. Für stärkere Konzentrationen ($10^{-2}n$) muss die Geschwindigkeit auf ca. 10 ccm pro Minute re-

duziert werden. Bei diesen Geschwindigkeitsverhältnissen gelingt es ohne weiteres bis zu $1,5 \cdot 10^{-2}$ Val. quantitativ zu adsorbieren. Für die Eluation einer Säule mit Salzsäure wurde die Durchflussgeschwindigkeit sehr klein gehalten (3 bis 5 ccm pro Min.), da dann viel weniger Säure gebraucht wird.

4. Reinigung und Regeneration der Austauschersäule.

Es wurde ausschliesslich Na-Austauscher verwendet. Zur Reinigung und Regeneration, d.h. zur Wiederüberführung in ein reines Na-Harz wurde vorerst 0,5 n NaOH durchlaufen gelassen (um evt. adsorbierte Wasserstoffionen zu entfernen), dann wurde mit einer alkalischen Komplexlösung Spuren von Erdalkalien oder Schwermetallionen entfernt und nachher ausgiebig mit zwei mal destilliertem Wasser ausgewaschen. Die Austauschersäulen zeigten auch nach zahlreichen Operationen keine Einschränkung der Austauschereigenschaften. Immerhin machte sich nach längerem Gebrauch eine fortschreitende Versplitterung der Harzteilechen in einem zunehmenden Widerstand gegenüber der Flüssigkeitsströmung bemerkbar.

Eluierung mit Säure. Da in der vorgesehenen Arbeitsweise häufig mehrwertige Ionen aus dem Harz ausgewaschen werden müssen, empfahl es sich, Untersuchungen über die dafür günstigen Säurekonzentrationen zu machen. Es war anzunehmen, dass sich eine bestimmte Säurekonzentration als besonders günstig erweisen würde. Diese darf nicht zu hoch gewählt werden, da einerseits durch sehr konzentrierte Lösungen die Harzpartikelchen aufgesprengt werden, andererseits durch die hohe ionale Stärke die Quellung des Harzes sehr stark zurückgedrängt wird. Um $7,31 \cdot 10^{-3}$ Mol Mg^{+2} quantitativ auszuwaschen, genügten in gleich durchgeführten Versuchen (Durchlaufgeschwindigkeit ca. 6 ccm pro Min.) 200 ccm 1 m HCl, 125 ccm 2,5 HCl, 75 ccm 5 m HCl oder 150 ccm 10 m HCl. Auch zur Auswaschung von anderen Kationen hat sich eine ca. 5 molare Salzsäurelösung als am günstigsten erwiesen. Die quantitative Säureeluierung von dreiwertigen Kationen bereitet ziemliche Schwierigkeiten, und man muss erhebliche Säurevolumina anwenden. (Djurfeldt und Samuelson haben ausführliche Untersuchungen über Säureauswaschungen durchgeführt.) ⁴⁶⁾

1. Trennung Ca^{+2} - Mg^{+2}

Um einen Ueberblick über die Möglichkeiten zur Trennung dieser beiden Kationen mit Hilfe von Komplexon III zu bekommen, wurden vorerst Adsorptionsversuche der einzelnen Kationen mit verschiedenen Ueberschüssen an Aethylendiamintetraacetat (Dinatriumsalz) und bei verschiedenen pH durchgeführt. Die Komplexbildungskonstanten für Komplexon III sind $\log K_{Ca}^{Ca} = 10,59$ und $\log K_{Mg}^{Mg} = 8,69$ ⁴⁸⁾. Empirische Kurven vom Typus der Figuren 20 und 21 geben eine Beziehung zwischen Adsorbierbarkeit des entsprechenden Ions aus Lösun-

gen, die einen Komplexbildner im Ueberschuss enthalten, und dem pH dieser Lösungen.

So wurden z.B. die der Figur 17 zu Grunde liegenden Ergebnisse folgendermassen erhalten. Lösungen, die $5 \cdot 10^{-3}$ molar an Ca und 10^{-2} molar an Y (Komplexon III) waren, wurden mit Natriumacetat-Essigsäure auf verschiedene pH gepuffert. (Dabei wurde darauf geachtet, dass die totale Konzentration an Na bei allen Lösungen gleich gross ($= 6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) gehalten wurde). Solche Lösungen, die gleiche Konzentrationen an Metallionen und den gleichen Ueberschuss an Komplexon III enthielten, und die sich lediglich in ihren pH unterschieden, wurden einzeln durch je gleichdimensionierte mit Na-Dowex gefüllte Säulen bei gleicher Durchflussgeschwindigkeit durchlaufen gelassen. Die Analyse der Harzphase ergab dann den jeweiligen prozentualen Gehalt an Ca, der vom Austauscher adsorbiert worden war.

In analoger Art wurde die Kurve über die Adsorbierbarkeit von Mg erhalten. ($[Mg^{+2}] = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $[Y_t] = 10^{-2}$ Mol/l; Puffer: $NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$; $[Na^+] = 6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l).

Diese Kurven haben, da es sich eigentlich nicht um Gleichgewichte handelt, nur empirischen Charakter und haben nur für fixierte Konzentrations-Durchlaufgeschwindigkeits- und Säulenverhältnisse Bedeutung. Man kann daraus ohne weiteres ersehen, dass eine Trennung durch einfaches Durchlaufenlassen einer Lösung, die überschüssiges Komplexon enthält, bei keinem pH-Wert quantitativ möglich ist. Hingegen ist eine quantitative Trennung ohne weiteres möglich, wenn es gelingt, nur eine der Ca^{+2} -Ionenkonzentration äquivalente Menge Komplexon III zuzusetzen, da dann durch eine Fixierung des pH dafür gesorgt werden kann, dass alles Ca^{+2} komplexgebunden durch die Harzsäule durchläuft, während Mg quantitativ adsorbiert wird. Da man in Murexid einen Metallindikator für Ca^{+2} hat, der in alkalischem Medium auf Mg^{+2} nicht anspricht, und da der Ca-Komplex stabiler ist, als der Mg-Komplex, ist es möglich, durch Titration mit Komplexon III eine dem Ca^{+2} genau äquivalente Menge Komplexbildner zuzufügen. (Siehe analytische Bestimmungsmethoden S. 40) Mit Hilfe eines Puffers wird dann die Lösung in einen günstigen pH-Bereich gebracht. Mehrere Versuche haben ergeben, dass ein zweiwertiges Kation auch nicht mehr spurenweise adsorbiert wird, wenn dessen Konzentration durch Komplexbildung unterhalb $10^{-6,0}$ gehalten wird. Man hat also mit dem pH eine Konzentration an freien Ca^{+2} -Ionen einzustellen, die auf jeden Fall kleiner als $10^{-6,0}$ ist. Da die Titration von Ca^{+2} mit Komplexon III und Murexid mit einer Genauigkeit von etwa 1 - 2% ohne Schwierigkeiten gelingt, muss man für Trennoperationen mit einem Komplexonüberschuss von wenigen Prozenten rechnen. Für eine ca. 10^{-2} m Metallsalzlösung muss daher der pH $\geq 7,4$ sein.

Arbeitsvorschrift.

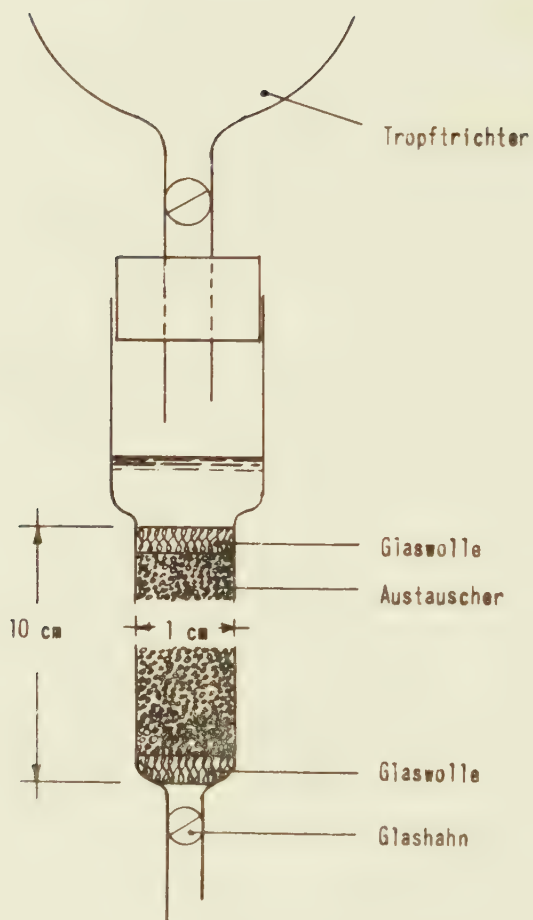
Die Metallsalzlösung wird soweit verdünnt, dass sie etwa 0,01 molar ist. Sie wird mit Natronlauge alkalisch gemacht (pH 12), Murexid als Indikator bis zur starken Rotfärbung zugegeben, und mit Komplexon III bis zum Farbwechsel nach violett-blau titriert. Der Verbrauch an Masslösung ergibt den Gehalt an Ca^{+2} . Dann wird zu derselben Lösung, um den pH ein wenig herabzusetzen und um allfällig vorhandenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Lösung zu bringen, ein wenig Ammonchlorid zugesetzt (ca. 5 ccm 1 m NH_4Cl -Lösung), oder noch besser während einigen Minuten CO_2 eingeleitet. Die Lösung wird darnach durch eine Säule mit Na-Dowex gegossen. Dabei läuft das an das Komplexon gebundene Ca^{+2} durch das Harz, während das Mg^{+2} quantitativ adsorbiert wird. Ein durch eine evtl. kleine Uebersättigung des Ca^{+2} gemachter Fehler wird durch die Austauschersäule weitgehend korrigiert, d.h. er wirkt sich nicht auf die Mg-Bestimmung aus. Das adsorbierte Mg^{+2} wird dann schliesslich durch eine 5 n Salzsäurelösung aus dem Harz herausgewaschen. (Um 5 Millimole Mg^{+2} zu eluieren, sind ca. 80 ccm erforderlich.) Das Eluat wird auf dem Wasserbad weitgehend verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die Mg^{+2} -Lösung wie üblich mit Komplexon III titriert (Eriochromschwarz als Indikator, Puffer: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$, pH=10).

Testanalysen:

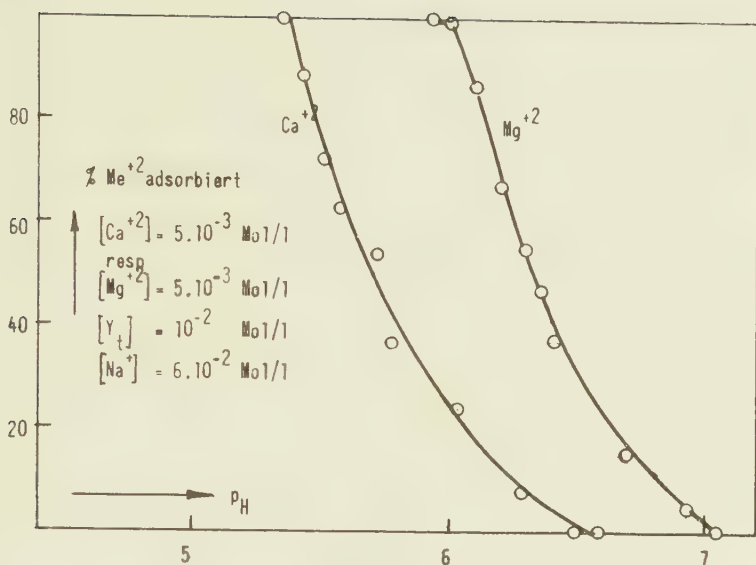
1. Sollwert:	$\text{Ca}^{+2} = 4,822 \cdot 10^{-4} \text{ Mole}$	$\text{Mg}^{+2} = 2,631 \cdot 10^{-4} \text{ Mole}$
Analyse I	$= 4,900 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 2,605 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
Analyse II	$= 4,891 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 2,650 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
2. Sollwert:	$= 2,411 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 5,262 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
Analyse I	$= 2,495 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 5,205 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
Analyse II	$= 2,445 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 5,270 \cdot 10^{-4} \text{ "}$

11. Trennung Ca^{+2} - Sr^{+2}

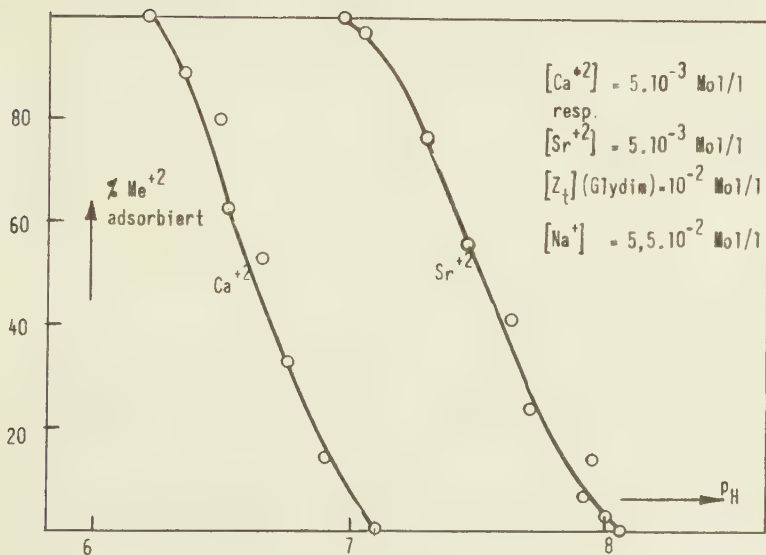
Die Unterschiede in den Komplexbildungskonstanten zwischen Ca und Sr sind in der gleichen Grössenordnung wie zwischen Ca und Mg. (Komplexbildungskonstanten: Komplexon III: $\log K_{\text{CaY}}^{\text{Ca}} = 10,59$, $\log K_{\text{SrY}}^{\text{Sr}} = 8,63$; Glydim: $\log K_{\text{CaGI}}^{\text{Ca}} = 11,0$, $\log K_{\text{SrGI}}^{\text{Sr}} = 8,51$)⁴⁷⁾. Es sind deshalb ähnliche Unterschiede in den Adsorptionsverhältnissen zu erwarten, wie beim Ca-Mg-System. Da die Differenzen in den Komplexbildungskonstanten bei Glydim grösser sind, als bei Komplexon III wurden die Trennversuche mit Glydim durchgeführt. Die Adsorptionskurven von Fig. 18, die auf analoge Art erhalten wurden, wie die Kurven der Figur 17, veranschaulichen, dass auch hier bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Komplexbildner eine quantitative Trennung nicht erwirkt werden kann. Leider ist es aber bei diesem System nicht so einfach, das Ca genau zu titrieren, da



FIGUR 16



FIGUR 17



FIGUR 18

kein Indikator bekannt ist, der auf Ca, nicht aber auf Sr anspricht. Man kann aber Erdalkalien mit dem Tetraalkalisalz $\text{Na}_4\text{-Glydim}$ titrieren, wobei der Endpunkt durch einen pH-Sprung indiziert wird, indem, sobald alles Erdalkali gebunden ist, sich das alkalisch reagierende Na_4Gl bemerkbar macht. (Der Metallkomplex reagiert neutral) Die Titration von einem Ca-Sr-Gemisch ergibt nun zwei pH-Sprünge, von denen der erste, sehr schwach ausgebildete, die Beendigung der Komplexbildung mit dem Ca^{+2} anzeigt. Eine genaue Ca-Bestimmung lässt sich derart nicht ausführen, aber der kleine pH-Sprung ermöglicht es immerhin, dass der Ueberschuss an Glydim in engen Grenzen gehalten werden kann. Nun kann auch der Unterschied der Löslichkeit der Sulfate von Ca und Sr herangezogen werden. Damit ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift für die Trennung.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der beiden Metallsalze soll nicht mehr als 0,01 molar sein und neutral reagieren. Die Lösung wird mit $\text{Na}_4\text{-Glydim}$ auf pH 6 titriert (Methylrot = ganz gelb). Man hat damit mehr Komplexbildner zugegeben als dem Ca^{+2} entspricht. Nachdem man essigsauer gemacht hat, fällt man das Sr^{+2} mit einer konzentrierten Lösung von Na_2SO_4 . Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang stehen gelassen. (Zur schnelleren Ausfällung von Sr kann noch ein wenig Alkohol zugegeben werden.) Das Sr^{+2} fällt trotz der Anwesenheit von Glydim quantitativ aus. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und gewogen. Das essigsaurer Filtrat (pH = 5,0) wird durch eine Säule mit Na-Dowex gegossen, wobei alles Ca quantitativ an den Austauscher adsorbiert wird. Das adsorbierte Ca wird nun mit 5 n Salzsäure aus dem Harz ausgewaschen, das Eluat wird eingedampft, mit Wasser aufgenommen und sein Gehalt an Ca kann mit Komplexon III und Murexid oder Eriochromschwarz als Indikator ermittelt werden.

Testanalysen:

1. Sollwert: Ca	= $4,822 \cdot 10^{-4}$ Mole,	Sr	= $9,84 \cdot 10^{-4}$ Mole
Analyse:	= $4,785 \cdot 10^{-4}$ "		= $9,755 \cdot 10^{-4}$ "
2. Sollwert: Ca	= $9,644 \cdot 10^{-4}$ "	Sr	= $4,920 \cdot 10^{-4}$ "
Analyse:	= $9,565 \cdot 10^{-4}$ "		= $4,890 \cdot 10^{-4}$ "

III. Trennung Co^{+2} - Mn^{+2}

Die Komplexbildungskonstanten liegen hier etwas weiter auseinander als bei den früheren Systemen (Komplexon III $\log K_{\text{CoY}}^{\text{Co}} = 16,2$, $\log K_{\text{MnY}}^{\text{Mn}} = 13,4$),⁴⁴) doch ist auch hier dafür Sorge zu tragen, dass der Ueberschuss an Komplexbildner nicht zu gross ist. Um diesen Ueberschuss in einem angemessenen Rahmen zu halten, ist es notwendig, falls die ungefähre Zusammensetzung der Kobalt-Mangan-Mischung nicht bekannt ist, die Summe beider Metalle mit Komplexon III zuerst acidimetrisch komplexometrisch zu titrieren. Bei dieser Ti-

trationsart wird der Effekt ausgenutzt, dass durch die Komplexbildung eine dem Metallgehalt der Lösung äquivalente Menge Säure in Freiheit gesetzt wird, welche alkalimetrisch mit gewöhnlichen Säure-Base-Indikatoren titriert wird. Dabei darf die Lösung der Metallionen keine überschüssige Säure enthalten. Sie muss vorerst durch einige Tropfen NaOH neutralisiert werden. Die Summenbestimmung kann mit Hilfe von zwei nebeneinander aufgestellten Büretten - Komplexon und NaOH enthaltend - am günstigsten so erfolgen, dass man vorerst eine nicht ganz äquivalente Menge der Komplexonlösung zufließen lässt. Die entstandene Säure wird gleich darauf mit NaOH titriert. Nun wird wieder eine kleine Menge Komplexon zugegeben und erneut mit Alkali titriert. Die beiden Operationen werden so oft wiederholt bis der Komplexonzusatz keinen pH-Effekt mehr erzeugt.

Arbeitsvorschrift: Die zu bestimmende Metallsalzlösung darf keine überschüssige Säure enthalten. Um nicht einen zu grossen Komplexonüberschuss zuzugeben, wird eine der Summe der beiden Metallionen äquivalente Menge Komplexon zugegeben, indem man die Summe komplexometrisch-azidimetrisch titriert. Wenn ungefähr gleiche Anteile Co^{+2} und Mn^{+2} vorhanden sind, oder wenn der Gehalt an Co den des Mn übersteigt, so macht man die Lösung stark essigsauer, wenn aber viel Mn und wenig Co vorhanden ist, so gibt man zur Lösung Chloressigsäure, bevor man sie durch die Säule mit Na-Dowex giesst. Das Mn wird adsorbiert, und Co läuft durch. Den Gehalt an Co kann bestimmt werden, wenn man den Ueberschuss an Komplexon III mit einer Standart-Kobaltlösung zurücktitriert. Man muss dazu vorerst mit Natronlauge die Essigsäure neutralisieren. Dann gibt man NH_3 hinzu und Murexid als Indikator. Das Mn kann man am besten aus dem Harz eluieren, wenn man mit einer bestimmten Menge einer alkalischen Lösung von Komplexon III, der man eine Spatelspitze Dithionit zugesetzt hat, auswäscht. Der Ueberschuss an Komplexon III wird mit einer Standart-Zinklösung zurückgenommen.

Testanalysen:

1. Sollwert:	$\text{Co} = 4,824 \cdot 10^{-4} \text{ Mole}$	$\text{Mn} = 5,126 \cdot 10^{-4} \text{ Mole}$
Analyse:	$= 4,740 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 5,155 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
2. Sollwert:*)	$= 9,948 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 2,563 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
Analyse:	$= 9,985 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 2,505 \cdot 10^{-4} \text{ "}$
3. Sollwert:*)	$= 1,206 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 1,025 \cdot 10^{-3} \text{ "}$
Analyse:	$= 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ "}$	$= 9,95 \cdot 10^{-4} \text{ "}$

*) Bei Anwesenheit von viel Mn neben wenig Co versagt obige Arbeitsvorschrift.

IV. Trennung Fe^{+3} - Al^{+3}

Die Komplexbildungskonstante von Komplexon III mit Fe^{+3} ist gegenüber den meisten anderen Ionen ausserordentlich gross ($\log K_{\text{FeY}}^{\text{Fe}} = 25,1$).⁴⁵⁾ Da für Eisen zwei spezifische Metallindikatoren (Tiron = Dinatriumsalz der Brenzkatechin-3:5-disulfosäure und Thiosalicylsäure) bekannt sind, gelingt es sehr leicht, das Eisen mit Komplexon III zu titrieren, und so durch die Austauschersäule von Aluminium abzutrennen. Tastversuche haben ergeben, dass auch eine entsprechende Trennung des Eisens von zahlreichen anderen Kationen ohne weiteres möglich ist (Chrom, Kobalt, Nickel, Mangan, Erdalkalien).

Arbeitsvorschrift: Die Metallsalzlösung soll etwa 0,01 n an Säure und mindestens auf 1/100 molar verdünnt sein. Als Indikator auf Eisen wird pro 100 ccm ca. 2 ccm einer 2%igen Tironlösung zugegeben. Das Eisen wird mit Komplexon III titriert. Beim Beginn der Titration ist die Lösung stark grün, beim Äquivalenzpunkt rein gelb. Die so titrierte Lösung kann durch eine Säule von Na-Dowex gegossen werden, so, dass alles Fe^{+3} durchläuft und alles Aluminium adsorbiert wird. Mit 1 n NaOH kann das Al^{+3} als $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ aus dem Harz ausgewaschen werden (für ein Millimol sind ca. 80 ccm 0,5 n NaOH notwendig.) Diese alkalische Lösung wird leicht mineralsauer gemacht und mit einem kleinen Ueberschuss einer essigsäuren 5%igen Oxychinolin-Lösung versetzt. Zur auf 80° erwärmten Lösung wird Ammonacetat (1-molar) bis zur Trübung zugegeben. Nach weiterem $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird noch mehr Ammonacetat zugefügt. Nach einstündigem Warten kann der Aluminiumoxychinolat-Niederschlag abfiltriert werden. Der Gehalt an Al kann durch Wägung des getrockneten Niederschlages oder durch eine bromometrische Bestimmung ermittelt werden.

Testanalysen:

1. Sollwert	$\text{Fe} = 9,860 \cdot 10^{-4}$ Mole,	$\text{Al} = 1,042 \cdot 10^{-3}$ Mole
Analyse	$= 9,795 \cdot 10^{-4}$ "	$= 1,055 \cdot 10^{-3}$ Mole
2. Sollwert	$= 9,860 \cdot 10^{-4}$ "	$= 2,084 \cdot 10^{-4}$ "
Analyse	$= 9,785 \cdot 10^{-4}$ "	$= 2,095 \cdot 10^{-4}$ "
3. Sollwert	$= 1,972 \cdot 10^{-4}$ "	$= 1,042 \cdot 10^{-3}$ "
Analyse	$= 1,970 \cdot 10^{-4}$ "	$= 1,050 \cdot 10^{-3}$ "

V. Untersuchungen über die Möglichkeit einer Trennung Co^{+2} - Ni^{+2}

Ferner wurde noch nach einem Verfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt gesucht. Das Komplexbildungsvermögen von Co und Ni mit Aethylendiamintetraacetat ist aber zu gross ($\log K_{\text{CoY}}^{\text{Co}} = 16,2$; $\log K_{\text{NiY}}^{\text{Ni}} = 18,2$).⁴⁴⁾ so dass Co auch bei pH = 3 bei Gegenwart von Komplexon nicht quantitativ adsorbiert werden kann.

(Unter pH = 3 darf man aber nicht gehen, da sonst die freie Säure des Komplexons, H_4Y ausfallen kann.) Da uns keine schwächeren Komplexbildner, die für eine solche Trennung geeignet schienen, bekannt waren, wurde versucht, die Komplexbildungstendenz von Co (und Ni) zu Komplexon III durch Zusatz eines dritten Metallions herabzusetzen. Es erschien erfolgversprechend, diesen Effekt durch Zugabe von Mercurichlorid zu erreichen. Hg^{+2} bildet mit Cl^- -Ionen stabile Chlorokomplexe ⁴³⁾, und es war deshalb zu erwarten, dass Mercurichlorid durch eine Austauschersäule nicht oder nur schwach adsorbiert wird. Wir versuchten deshalb uns vorerst über die Adsorptionsverhältnisse des Hg^{+2} zu orientieren.

Adsorptionsuntersuchungen: $2\{NaR\} + Hg^{+2}_L = \{HgR\} + 2 Na^+_L$

Es wurden Lösungen, die $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Hg^{+2} und wechselnde Mengen Cl^- enthielten, durch eine Na-Dowex-Säule gegossen. Aus der Analyse des Eluates (komplexometrische Quecksilberbestimmung; die Hg^{+2} -Lösung wurde mit einem kleinen Ueberschuss an Komplexon III versetzt, dann alkalisch gemacht und der Ueberschuss an Komplexon mit einer eingestellten Zinklösung unter Zuhilfenahme von Eriochromschwarz als Indikator zurückgenommen) ergab sich die Menge Hg^{+2} die von der Säule adsorbiert worden war. Da die Komplexbildungskonstanten der Hg-chlorokomplexe bekannt sind, (Sillen ⁴³⁾: $\log K^{Hg}_{HgCl^+} = 6,74$;

$\log K^{Hg}_{HgCl_2} = 13,22$; $\log K^{Hg}_{HgCl_3^-} = 14,07$; $\log K^{Hg}_{HgCl_4^{2-}} = 15,07$) lassen sich die Konzentrationen aller am Gleichgewicht beteiligten Partikeln berechnen. So wurden z.B. folgende Ergebnisse erhalten:

Von einer Lösung enthaltend $[Hg^{+2}]$ $[Cl^-]$ (total) (total) (Mol/l)		wurden ad- sorbiert ‰ Hg^{+2} (total)	Partikelkonzentrationen (berechnet) (Mol/l)					
			$[Cl^-]$ (frei)	$[Hg^{+2}]$ (frei)	$[HgCl^+]$	$[HgCl_2]$	$[HgCl_3]$	$[HgCl_4]$
$5 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$	0	$10^{-2,3}$	$10^{-10,94}$	$10^{-6,5}$	$10^{-2,31}$	$10^{-3,77}$	$10^{-5,07}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	11,2	10^{-4}	$10^{-7,53}$	$10^{-4,8}$	$10^{-2,3}$	$10^{-5,5}$	10^{-9}

Frühere Untersuchungen haben ergeben (s.S.56), dass im allgemeinen ein zweiwertiges Kation auch nicht mehr spurenweise adsorbiert wird, wenn dessen (freie) Konzentration durch Komplexbildung unterhalb $10^{-6,0}$ gehalten wird. Es ist deshalb verwunderlich, dass aus einer Lösung, deren Gehalt an freiem Hg^{+2} bedeutend kleiner als 10^{-6} (Mol/l z.B. $10^{-7,53}$) ist, Quecksilberionen in beachtlichem Masse adsorbiert werden. Andererseits liegen auch keinerlei

Anzeichen dafür vor, dass Hg^{+2} in einem bedeutend stärkeren Masse als die anderen bisher untersuchten zweiwertigen Ionen adsorbiert werden könnte. So gelang es denn auch an Hand von Mercurilösungen, die kein Cl^- enthielten, und deren pH lediglich durch Aethylendiamintetraacetat (Komplexbildungskonstante: $\log K_{\text{HgY}}^{\text{Hg}} = 21,0$, gültig für 0,5 n NaClO_4 - Lösung ⁴⁴) eingestellt war, zu zeigen, dass aus Lösungen, die einen Gehalt an freiem $\text{Hg}^{+2} = 10^{-6,62}$ Mol/l enthalten, kein Quecksilber adsorbiert wird. (Quecksilber wurde z.B. auch nicht spurenweise adsorbiert aus einer Lösung, deren Zusammensetzung folgende war: Hg^{+2} total = $3,88 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; total = 4,87 Mol/l; pH = 2,2; Hg^{+2} frei (berechnet) = $10^{-6,62}$ Mol/l.) Auf Grund dieser Ergebnisse drängt sich die Annahme auf, dass aus einer Mercurichloridlösung nicht Hg^{+2} , sondern HgCl^+ , dessen Konzentration in einem Bereiche liegt, der für die Adsorption möglich ist (z.B. $10^{-4,8}$), adsorbiert wird. Da offenbar beim Austausch folgende Reaktion momentan stattfindet: $\text{HgCl}^+ + 2\{\text{HR}\} \rightleftharpoons \{\text{HgCl}^+\text{R}\} + \{\text{HR}\} + \text{H}^+$; $\{\text{HgCl}^+\text{R}\} + \{\text{HR}\} \rightleftharpoons \{\text{HgR}_2\} + \text{HCl}$, war es nicht möglich, die Adsorption von HgCl^+ direkt und eindeutig zu beweisen. *)

Es wurde nun versucht, aus einer Lösung, die Ni^{+2} , Co^{+2} und Komplexon III enthielt, durch Zusatz verschiedener Mengen von Mercurichlorid, Kobalt quantitativ an den Austauscher zu adsorbieren. Es gelang aber nur aus diesen Lösungen Co^{+2} bis zu 30% zu adsorbieren (aus analogen Lösungen ohne Mercurichlorid lediglich 6%). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Komplexbildungstendenz von Co^{+2} zu Y durch einen Zusatz von HgCl_2 in beachtlichem Masse herabgesetzt werden kann, dass der Effekt aber für eine quantitative Adsorption von Kobalt und damit für die ins Auge gefasste analytische Trennungsmöglichkeit der beiden Ionen Co und Ni zu gering ist.

Die ausgeführten analytischen Trennungsversuche haben gezeigt, dass eine einfache quantitative Trennung von ähnlichen gleichwertigen Metallen unter Zuhilfenahme von Komplexonen vor allem dann möglich ist, wenn es gelingt, zum stärker komplexbildenden Metallion eine äquivalente Menge Komplexbildner (oder einen nicht allzu grossen Ueberschuss) zuzugeben. - Falls keine spezifischen Metallindikatoren bekannt sind, erweist es sich als schwierig, allgemeingültige standardisierte Arbeitsvorschriften anzugeben, da diese sich weitgehend nach den vorherrschenden Konzentrationsverhältnissen, nach der Beschaffenheit der Austauscherschicht, der Durchflussgeschwindigkeit usw. richten müssen. Die Entwicklung von neuen spezifischen Metallindikatoren dürfte zahlreiche neue Möglichkeiten für analytische Trennungen durch selektive Adsorption an Austauschern unter Zuhilfenahme von Chelatkomplexbildnern schaffen. Die Trennung von strukturell sehr verschiedenen, vor allem von verschiedenwertigen Metallionen dürfte ohne Einschränkung ohne weiteres ausführbar sein.

LITERATUR

1. Way, J.T.J. Roy Agr. Eng. 11, 313 (1850); 13, 123 (1852)
2. Thompson, H.S. J.Roy.Agr.Soc.Eng. 11, 68 (1850)
3. Eichorn, E.Landw.Jahrbuch 4, 1 (1875)
4. Hamdi, H. KollBeihefte 54, 554 (1943)
5. Hoffpanir C.L. und Guthrie J.D., J.Biol.Chem. 178, 207 (1949)
6. Matogli P., C.R. 230, 298 (1950)
7. Adams u. Holmes, J., Soc.Chem.Ind. 54, 1, T (1935)
8. Nachod, Fr.C. Ion Exchange, Theory and Application. Adad Press Inc. Publishers New York (1949)
9. Marinsky, Jac A., Diss. Report to the Office of Naval Research Nr-026-001 (1949)
10. Deuel H. und Hofstettler F., Experientia VI, 445 (1950)
11. Kunin R., Ind.Eng.Chem. 42, 65 (1950)
12. Myres, Rob., J., Advances in Colloid Science Vol. I, 312- 351 Intersc. Publishers New York
Frontiers in Chemistry Vol. VIII. Chapt. 3 (1948)
13. Gregor, H.P., J.Am.Chem.Soc. 70, 1923 (1948)
14. Krishnamoorthy, E., Davis, L.E. and Overstreet, R., Science 108, 439 (1948)
s.a. Guggenheim, E.A., Proc.Roy. Soc.of London 183 A, 203 (1944)
15. Rothmund V. und Kornfeld G., Z.anorg. Chemie, 103, 129 (1918), 108, 215 (1919)
16. Wageler, und Waltersdorf, F. Pfl.Dung.Boderk. A 15, 184, 392 (1930 zit. nach (9))
17. Boyd, G.E., Schubert, J. und Adamson, A.W., J.Am.Chem.Soc. 69, 2818 (1947)
18. Walton, H.F., J.Phys.Chem. 47, 371 (1943)
19. Kerr. H.W., J.Am. Soc. Agron. 20, 309 (1928); Soil Science 26, 384 (1928)
20. Vanselow, A.P., Soil Science 33, 95 (1932)
21. Kjelland, J.X., J.Soc.Chem.Ind. 54, 232 T (1935)
22. Baumann, W.C., und Eichhorn, J., J.Am.Chem.Soc., 69, 2830 (1947)
23. Samuelson, O., Svensk.Kem. Tid. 51, 195 (1939), 52, 115, 241 (1940), 54, 124 (1942), 57, 114, 158, 250 (1945), 58, 247 (1946), 59, 14 (1947)

*) Fronaeus 50) hat im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Komplexbildung von Cu^{2+} -Acetat-Systemen unter Zuhilfenahme von Kationenaustauschern, nachgewiesen, dass CuAc^+ von einem Kationenaustauscher adsorbiert wird.

24. Kressman und Kitchener, J.Chem.Soc. (1949) 1190 und Faraday Discussion 7, 90 (1949)
25. Duncan, J.F. und Lister, B.A., J.Faraday Discussion, Reading Sept. 1949 und J.Chem.Soc. 1949, 3285
26. Högfeldt, E., Ekedahl, E., Sillen L.G., Acta Chem. Scand. 4, 556, 826, 1471 (1950)
27. zit. nach 10
28. Latimer, Pitzer und Slansky, J.Chem.Phys. 7, 108 (1939)
29. Bär und Tendeloo Koll. Beihefte 44, 1972 (1936)
30. Mayer, S.W. und Tompkins, E.R., J.Am.Chem.Soc. 69, 2668 (1947)
31. Tompkins E.R., J.Chem.Education 26, 32 (1949)
32. Schubert, J. und Richter, J.W., J.Am.Chem.Soc. 70, 4259 (1948)
33. Schwarzenbach, G., Kamptisch, Steiner, Ackermann, Willi und Bach, Helv. 28, 228, 1133, 29, 364, 30, 1303, 1798, 31, 1029 (1945 - 48)
Biedermann und Schwarzenbach G., Chimia 2, 56 (1948), Prospekt der AG.
vorm. B.Siegfried Zofingen: "Komplexonmethoden nach Prof.G.Schwarzenbach".
34. Schubert, J., J.Phys.Colloid Chem. 52, 340 (1948)
35. Schwarzenbach, G., und Gysling, H., Helv. 32, 1314 (1949)
36. Ketelle, B.H., und Boyd, G.E., J.Am.Chem.Soc. 69, 2800 (1947)
37. Tompkins, E.R., und Mayer, S.W., J.Am.Chem.Soc. 69, 2859 (1947)
38. Moeller J. Kolloid Beihefte 46, 1 (1937)
39. Harris, D.H. und Tompkins, E.R., J.Am.Chem.Soc. 69, 2782 (1947) Spedding und Mitarbeiter, J.Am.Chem.Soc. 69, 2812 (1947), 70, 1671 (1948)
40. Davis L.E. Soil Science 59, 379 (1945)
41. Juda W. und Carron M., J.Am.Chem.Soc., 70, 3295 (1948)
42. Kolthoff, Am.Chem.Soc. 53, 823 (1931)
43. Sillen, L.G., Acta Chem. Scand. 3, 539-553 (1949)
44. Schwarzenbach G., und Freitag Elsi, Helv. 34, 1503 (1951)
45. Schwarzenbach G., und Heller J., Helv. 34, 586 (1951)
46. Djurfeldt und Samuelson, Acta.Chem.Scand. 4, 165 (1950)
47. Privatmitteilung von A.Willi.
48. Schwarzenbach G., und Ackermann, H., 31, 1029 (1948)
49. Ackermann, H., und Schwarzenbach, G., Helv. 32, 1543 (1949)
50. Fronaeus Sture, Acta Chem.Scand. 5, 859 (1951)
51. Beaton u. Furnas, Ind.Eng.Chem. 33, 1500 (1941)
52. Jörgensen, S.M., Zschr.f.anorg.Chemie 5/162 (1894) und 17, 473 (1898)

LEBENS LAUF

Am 8. Oktober 1924 wurde ich, Werner Stumm, als Sohn des Pfarrers Felix Stumm und der Olga geb. Sänger in Wolfhalden (App.A.R.) geboren. Ich bin Bürger von Horgen und Basel. Die Primarschule besuchte ich in Horgen. Am Gymnasium der Evangelischen Lehranstalt in Schiers absolvierte ich im Frühjahr 1944 die Maturität (Typus B). Anschliessend liess ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich immatrikulieren. Ich wählte als Hauptfach Chemie, als Nebenfächer Physik, Zoologie und Mathematik.

Vorlesungen auf dem Gebiete der Chemie und Physikalischen Chemie besuchte ich bei den Herren Professoren P.Karrer, H.v.Halban, G.Schwarzenbach, K.Clusius, R.Wizinger und H.Schmid. Im Dezember 1948 konnte ich unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.G.Schwarzenbach mit der vorliegenden Arbeit beginnen.

Zürich, Dezember 1951.

